材料科学与技术丛书

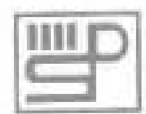
R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

（第13卷）

复合材料的结构与性能

〔美〕邹祖讳 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第13卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

复合材料的结构与性能

〔美〕邹祖讳　主编

吴人洁　等译



科学出版社

1999

图字：01-97-1625 号

图书在版编目(CIP)数据

复合材料的结构与性能/〔美〕邹祖讳主编；吴人洁等译.
-北京：科学出版社，1999
（材料科学与技术丛书：第 13 卷）
书名原文：Structure and Properties of Composites
ISBN 7-03-007155-7

Ⅰ.复… Ⅱ.①邹… ②吴… Ⅲ.工程材料：复合材料-结构性能 Ⅳ.TP33

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 36357 号

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1999 年 9 月第 一 版　　开本：787×1092 1/16
1999 年 9 月第一次印刷　　印张：36 1/2
印数：1—2 600　　字数：840 000

定价：80.00 元

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W.卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编 P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于 10 月 18 日在哥丁根 (Göttingen) 逝世，时年 66 岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾 30 年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986 年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前 18 卷，他亲自编著的关于相变方面的第 5 卷《材料的相变》于 1991 年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993 年 10 月

前　言

纤维增强复合材料的科学与工艺基础是建立在设计的概念上的，这是与常用结构材料的显著不同之处。纤维增强复合材料的微结构主要由其制造过程决定，而复合材料的性能则紧紧依赖于其微结构。某一种复合材料的性能决定其在外场（即热、力、电场等）作用下的反应。换言之，在各种外场下复合材料的行为决定其特性与耐久性。本卷的目的是叙述现有的聚合物基、金属基与陶瓷基复合材料，特别着重于加工成型、微结构与性能的内在关系。

本卷共13章，由三部分组成。第一部分叙述纤维、晶须等增强体以及聚合物、金属、陶瓷基复合材料，并论及这三大类材料用颗粒、晶须、短纤维及连续纤维等各种增强体时的加工成型、结构与性能等内容。第二部分介绍复合材料中的界面。一些作者处理这个问题时，实际上把界面定义为一个三维界面相区域，该相的化学与物理结构及形貌均不同于纤维与基体的本体相。第三部分论述建立复合材料的模型及其性能的表征，包括弹性与非弹性行为、强度、破坏与疲劳。必须指出，成型-结构-性能的关系是以集成的形式贯穿于本卷。一些作者致力于分析与建立模型时指出，对复合材料共性所作的努力是使基础研究的结果定量化，以便使从事复合材料实际工作的工程师和最终用户得益。

A. Kelly 在第1章中介绍了纤维复合材料的潜在市场。首先讨论了材料的选择、经济性和环境意识，特别是复合材料的再生问题。然后述及一些以前在复合材料、塑料以及陶瓷所不常见的几种新的成型方法。在富有挑战性的纤维几何结构的标题下，他试图提出在各种不同截面上纤维束的三维布置使其结构既轻又有最大可能的密度，能够实现这种结构的方法是编织和辫结工艺，以及在针对二维织物中处理纤维的取向和截面形状所用的方法。在考虑复合材料的性能方面，论述的内容仅涉及纤维的力学性质，以及在脆性层板中裂纹的控制和在多轴应力下的破坏。

在第2章中，A. Parvizi-Majidi 讨论了用于聚合物与耐高温基体中的增强体的当前发展情况。本章涉及玻璃（包括氧氮化物玻璃）、硼、碳以及高性能有机纤维和陶瓷纤维，其中包括氧化铝及以氧化铝为基的纤维、碳化硅及以碳化硅为基的纤维和氮化硅为基的纤维，还有各种类型的晶须等内容。虽然本章主要重点放在已经商品化增强体的描述，但也尽量涉及一些尚未达到商业规模但具有明显发展前景的品种。

第3--5章重点论述三种按基体系统分类的主要复合材料品种，包括应用

于宇航工业的连续纤维增强聚合物基复合材料的一些重要情况，如碳纤维增强热固性及热塑性聚合物基复合材料的常用成型方法。然后论及质量保证的方法和获取力学性能可靠性的测试方法。最后涉及有关聚合物基复合材料损伤容限的内容。

在第4章中，K. K. Chawla提供有关金属基复合材料的情况。首先介绍三种以增强体形式，即颗粒、短纤维或晶须和连续纤维或片材来分类的常用金属基复合材料。然后述及各种金属基复合材料的制造成型方法和不同基体与增强体结合面形成的界面层结构特征。最后论及金属基复合材料的性能与应用情况。

在第5章中，G. Fantozzi与C. Olagnon提供了有关陶瓷基复合材料的科学与技术的综合性论述。本章包括三个主要部分。第一部分叙述了由于颗粒、晶须、纤维等形式的增强体在陶瓷基体中所产生的主要增韧机制，并给出这些机制的理论分析。第二部分是针对纤维增强陶瓷基复合材料，首先介绍成型技术以及讨论它对最后形成的复合材料性能的影响，并列举一些玻璃基及高熔点陶瓷基复合材料的例子。第三部分涉及颗粒、晶须、片材增强的陶瓷基复合材料，并在描述一些重要的复合材料体系的结构与性能后也提供了其有关的成型技术。在本章的结尾处简要的讨论了两个有兴趣的问题，即具有超细微结构的纳米复合材料和由复杂结构形成的复合材料。

在第6章中，K. Kim和Y. W. Mei讨论了复合材料界面。本章从粘接机理的理论处理和在界面上传递力的力学开始，总结一系列评价界面质量的理论和实验方法，并指出其适用性和局限性。然后介绍为改进粘接质量所采取的各种对纤维表面进行处理的技术，同时还评价在加工成型过程中纤维-基体间的相容性和稳定性。最后对细观损伤机理作一综述，并涉及纤维增强复合材料断裂韧性的有关理论，指出对断裂韧性的了解可用来为发展以控制界面来增韧的新方法奠定基础，同时也提到有关残余应力的产生与控制的问题。

M. G. Bader与A. R. Hill在第7章中的讨论涉及到范围很广的短纤维增强复合材料，其中包括用相关热塑性和热固性聚合物基体，指出短纤维增强复合材料可分为六种主要形式，即热塑性模塑料、可加热变形的片状料、热固性粒状模塑料、热固性片状模塑料、热固性块状模塑料和增强的反应注射成型料。然后他们评述了不连续纤维增强体的特点，进而讨论在考虑组成因素的基础上来控制复合材料的性能与品质，最后对短纤维增强复合材料制造方法加以综合性的评述，并特别着重于流变学和热学上的考虑。

H. Ishida与P. Bussi在第8章中针对性地叙述半晶态热塑性聚合物基复合材料。他们考查了表面诱导结晶的现象，同时认为当纤维表面形核密度很高使之只有在与纤维垂直方向上产生球晶时才会发生此种现象。本章首先回顾

了影响横晶出现的各种参数，以及研究横晶的实验方法，讨论了横晶出现对力学性能的影响。最后在异相形核理论以及诱导时间的基础上对其进行理论性探讨。

在第9章中，由R. F. Eduljee与R. L. McCulough介绍了复合材料弹性性能等内容。他们首先对各向异性弹性与取向转换的主要基础进行简要地综述，然后评述应用于建立连续纤维复合材料体系的结构——性能关系模型的各种途径，重点放在以能量为基础的束缚方法上。其次又叙述了颗粒增强复合材料的微观力学模型。本章的最后部分是在以上材料的基础上进一步来处理非连续纤维增强复合材料的弹性行为。从预计值与测定值的对比中突出显示了取向分布、长径比分布和非连续纤维体系中的分布或聚集织态的重要性。

金属与热塑性聚合物基复合材料经常在其应力-应变行为中出现显著的非线性。C. T. Sun在第10章中对其进行了讨论。本章首先介绍了正交各向异性非线性应力-应变关系可以用含有一个单一正交参数的正交各向异性塑性模型很好地描述。假定沿纤维方向的塑性可以忽略，则此模型可以简化。于是可将此单一参数的塑性模型应用于ASA（碳纤）/PEEK热塑性聚合物基复合材料和B/Al金属基复合材料上。可以认为，这种模型是适合描述塑性和粘滞塑性行为的。对于ASA/PEEK复合材料，此正交各向异性参数和有效应力-有效应变关系的方次指数在低于玻璃化温度的情况下可以看作常数。本章的最后部分描述了对称性层板的过应力粘塑模型和正交各向异性弹塑性行为。

R. Y. Kim在第11章中对单向层板和多向层板的极限强度作了综合性的叙述。讨论是针对连续纤维增强聚合物基复合材料进行的。对单向层板的论述是基于微观力学理论来预测纵向、横向、剪切强度，同时也考虑到纤维 基体间的界面作用。其次是介绍多向层板中发生第一层破坏以及极限破坏，然后对于各种不同的材料和层叠形式的强度分析结果与实验值进行对比。由此进一步讨论了与强度行为密切有关的两个问题，即自由边缘应力效应和在缺口周围的应力集中问题。最后叙述了单向和多向层板强度的测定方法，并着重介绍在可行性设计和可靠性分析工作中对纤维增强复合材料破坏测试数据的统计处理。

第12章由L. A. Carlsson编写。本章的目的在于综述在复合材料的线弹性破坏机理研究的一些重要发展。由于线弹性和自身相似裂纹的限制，所以进行的分析与实验仅限于沿纤维方向的裂纹扩展。例如基体开裂和界面脱粘，而不考虑裂纹垂直于纤维的情况。此外，对破坏的应用力学和材料科学问题均作了明确的叙述。本章的第一部分是对断裂力学基础概念作了综述，包括应力集中因子、应变的能量释放率、混合模式破坏以及在两相材料界面上和粘接结构的裂纹等。第二部分则致力于介绍一些目前应用于复合材料断裂测试的试样，

如双悬臂梁、末端开缺口的样条和具有内分层缺陷的复合材料试样。后一部分是介绍复合材料在模式Ⅰ、模式Ⅱ和混合模式破坏时断裂韧性的数据。最后讨论改善复合材料抗破坏性的措施。

本卷最后一章根据作者R. Talreja的思路，并非想对本章内容作一个详细的概论，而倾向于叙述一些经选择后的结果，为此其内容仅涉及复合材料疲劳过程的主要特征。由于纤维的几何因子是疲劳过程的主要影响因素，所以本章按纤维的形式排列来进行叙述。前面一部分是讨论短纤维而后面一部分则是分别从单向层板及其它各式层板，包括交角铺设、正交铺设的层板及一般层板，以及编织型复合材料等方面论述连续纤维增强复合材料。此外，还讨论了用绘制疲劳寿命图作为对疲劳破坏影响机制的解释方法，并给出不同的事例来阐明应用结果。总之，本章主要是针对聚合物基复合材料的。

本卷的完成归功于各位作者勇于承担、努力工作和坚韧的毅力以及Edward J. Kramer教授的悉心指导和提示。此外，本卷不可缺少的支持是VCH出版社，特别是Delaware大学复合材料中心的Christina Dyllick博士和Peter-Gregory博士，以及Carolgn Basalla女士的贡献。作者在此表示衷心的感谢。

邹祖讳

Newark，DE，1993年7月

目　　录

1　纤维增强复合材料

Anthony Kelly

University of Surrey, Guildford, Surrey, U.K.

（吴人洁　译）

目　录

符号与缩语表

b	90°层片的厚度
E	弹性模量
F,G,H	常数
L,M,N	常数
V	体积分数
γ	断裂功
ε	横向片层的破坏应力
θ	角度
ν	泊松比
σ	剪应力
τ	(摩擦)剪应力

BMC	块状模塑料
CFRP	碳纤维增强塑料
CTE	热膨胀系数
gdp	地区生产总值
GNP	国民生产总值
grp	玻璃纤维增强塑料
PPTA	聚对苯二甲酰对苯二胺
SMC	片状模塑料
LCP	液晶聚合物

1.1 复合材料原材料的选择[2]

复合材料是把各种原材料组合在一起以达到指定的性能。这种组合可能是同一类材料，例如两种金属或者用不同类的材料，如玻璃与塑料。常见的复合材料品种如图 1-1 所示。

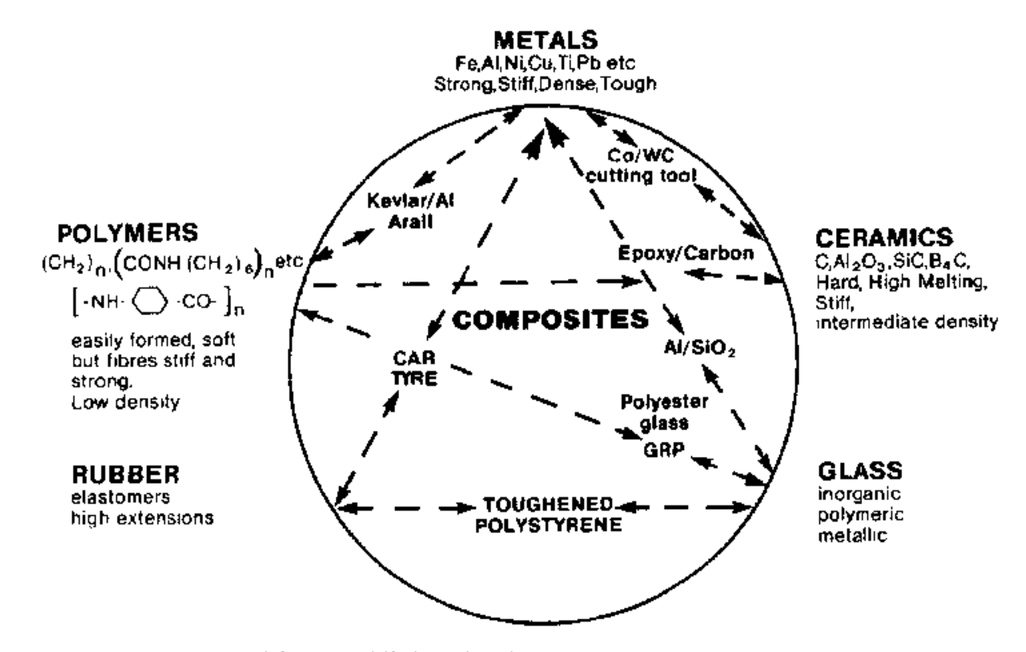


图 1-1 两种或两种以上材料所组成的复合材料

对于工程应用，复合材料的优越性可以归结成三个要点。首先是复合材料可以实现性能的独特组合，例如钨丝刚度很好(405GPa)，但是密度大($19.3Mg \cdot m^{-3}$)。然而用碳纤维与环氧树脂复合起来可以达到相近的刚度(306GPa)，但其密度仅为 $1.5Mg \cdot m^{-3}$，碳纤维本身刚度则比钨高得多，可以达到 1000GPa，而密度仅为 $2.6Mg \cdot m^{-3}$。

除了具有独特的性能组合外，复合材料另一优点是其性能可以在一定的范围内连续地变化。如果仅仅能应用少数单质材料，则在这些材料中每个材料的某给定性能的变化可以用数值表示出来。图 1-2 示出 SiC_p/Al 复合材料的热膨胀系数随其组分体积分数的改变而变化的情况。可以看出，其很容易达到与其它各种单质材料数据相匹配的结果。类似的非数值化性能也很重要，例如声波装置以及许多其它的匹配，如人体置换器材的匹配。

第三个重要的优点是复合材料有时可以对某一物理性能上出现其原材料本身所不具备的数值。图 1-3 示出各种材料的导热系数。显而易见，可以示出复合材料能达到比其组分或其它材料有更低的导热系数。这可以看成是一个颇为特殊的例子，由于复合材料的组成中尚有含有空气或真空作为其组分之一。然而它指示出一个普遍而重要的信息，就是当对固体材料进行模拟想象时，记住经常出现的空化、空洞将是一个重要的组成部分。

1) 为原著页码，仅供参考，下同。——译者注

2) ARALL 为芳纶/环氧复合材料与铝板构成的超混杂复合材料。——译者注

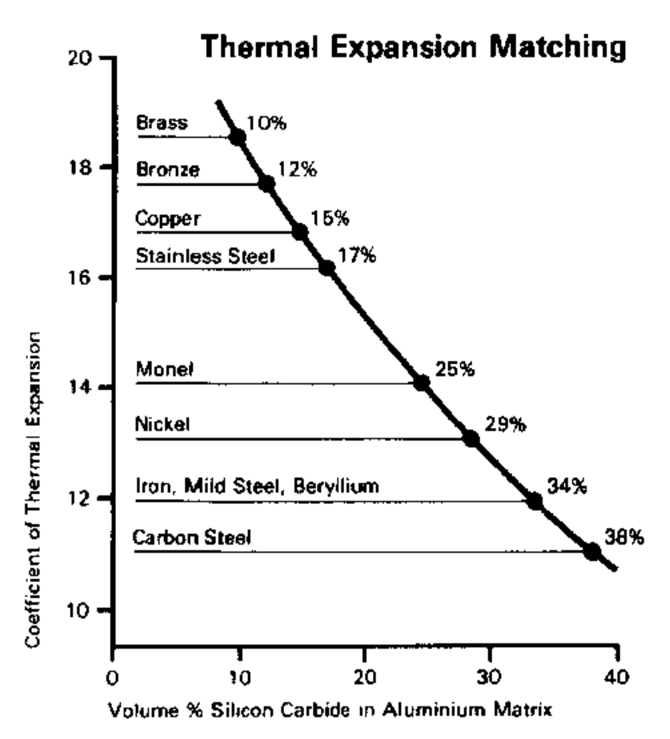


图 1-2 碳化硅颗粒增强铝不同体积分数时热膨胀系数的变化

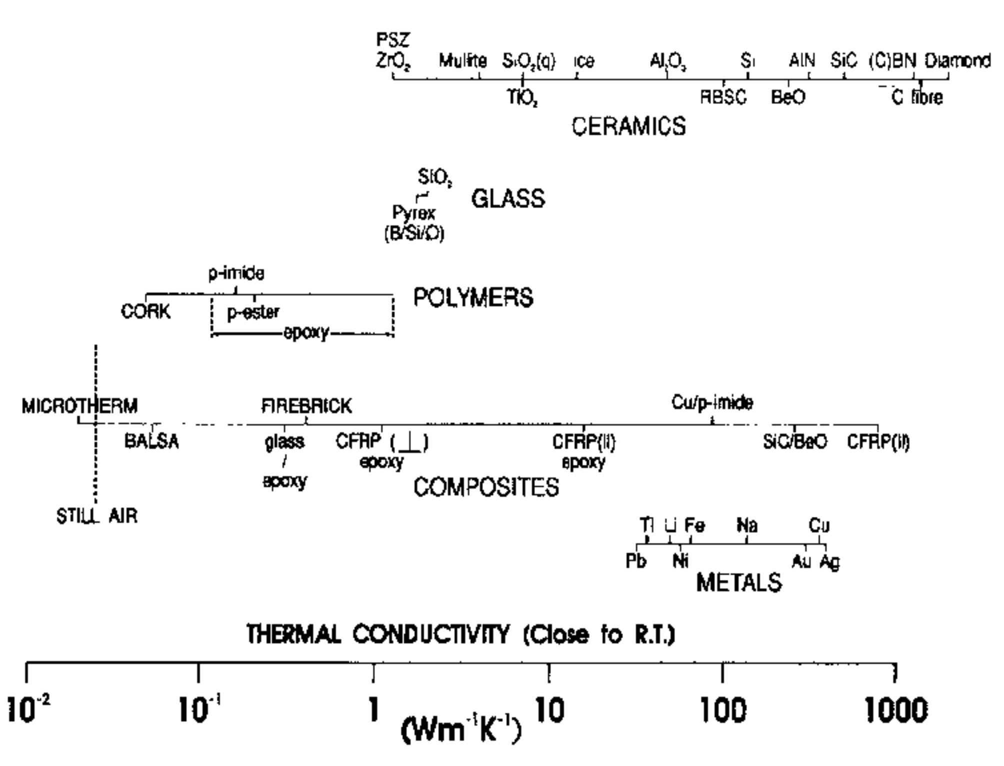


图 1-3 室温下各种材料的导热系数

复合材料的第二和第三个优点从改变热机械性能的观点上来看可能符合新用途的设想。然而复合材料真正在工艺上的重要性是，纤维增强复合材料具有超过其它材料的公认

的优势是可以制造出单位重量强度和刚度很高的材料，而这一点对各种类型的交通工具和运动的物件是非常重要的。

这种材料的优点在工程上实现较慢，这正是下面的“经济背景”一节所要叙述的内容。相信强调这个经济背景，说明今天的认识已经不同于过去传统的观点了。

1.2 经济背景

所有发达国家目前以及今后都要始终如一地加大国家的、职业的、法定的、商业的压力以抵消来自采矿、制造工艺以及与生活质量有关的日用商品的负面影响。简而言之，要或多或少地在同一时间内致力于改善生活标准，增加舒适性，易于运输以及增加休闲余地。

这些压力创造了使用高性能材料巨大的机遇(其中复合材料是最重要的品种)，由于这些材料的刚度高、强度大、韧性好，同时制造所需的能量小，如果采用适当的方法则有可能易于安全的再生。它们的表面可以加工，也可以制成薄膜、纤维和泡沫体，还可以制成轻质、体积小、高效以及舒适的器件和各种结构件。

· p. 6 ·

这个巨大的使用先进材料的机遇可以上升到针对另一种背景上来认识，即在发达国家中以降低所有材料的重要程度作为其地区总产值 gdp 的部分，而此重要程度是以人均消耗材料的重量占有人均国民总产值 GNP 的部分来衡量的。这个观点可以用图 1-4 的美国实例的图表来解释。GNP 的曲线均以所考察年度的美元数和以 1985 年为准的涨价校正值来表示的。这个趋向是明显的，钢铁是主要的结构材料；锡是电子工业中广泛使用的材料(在美国 30%的锡用作焊料、包装以及生产轴承和表面镀层)；橡胶是工业中和地区中被大量消耗的材料，其中合成橡胶又是美国消耗高达 70%以上的产品。这三种材料的人均消耗率将随 GNP 或 gdp 的上升而降低，所以这些材料每单位 gdp 的输入值也随之降低了。

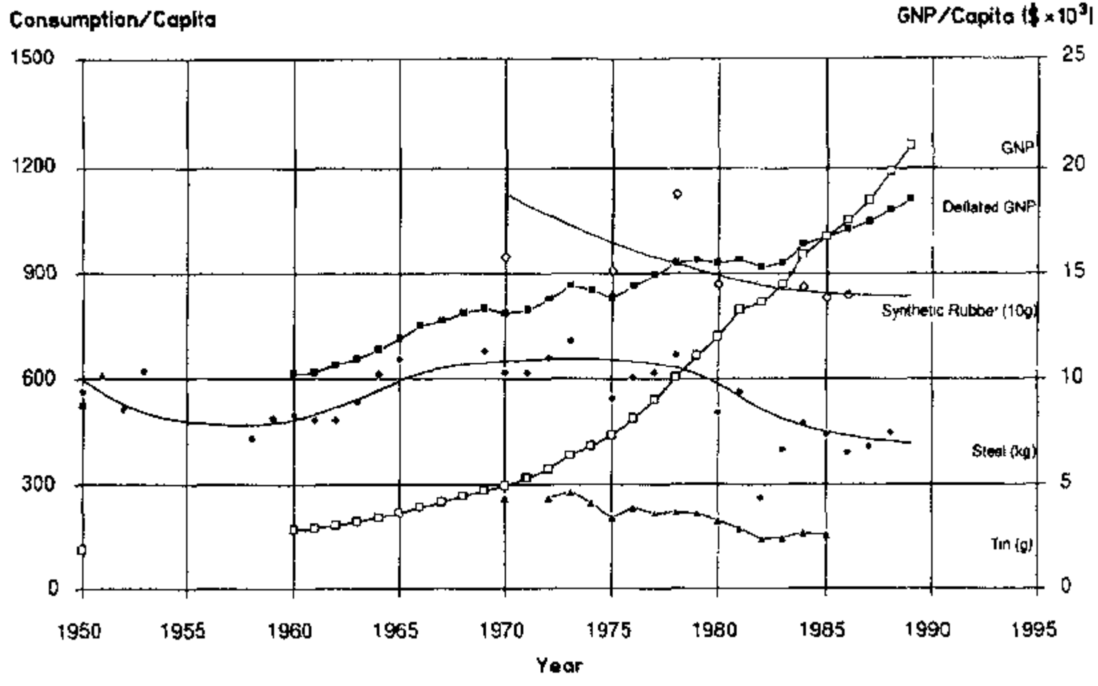


图 1-4　1950—1988 年美国不同常用材料的消耗量

• p.7 •

此外，在图 1 5 中，从对于聚胺脂、尼龙、聚丙烯的数据来看，可以说人均消耗率的提高能超过人均 gdp 的提高。这意味着扩展应用与扩大市场然后能形成商业高利润的可能性。先进复合材料的数据表明，在材料消耗率方面有很大的提高，而且大大超过人均 gdp。在图 1-5 中示出一个主要复合材料公司 1985－1990 的销售量，并以一根黑线表示，示出 1985 年的销售量而且是用具有成功年度以美国 GNP 升值而校正的销量。

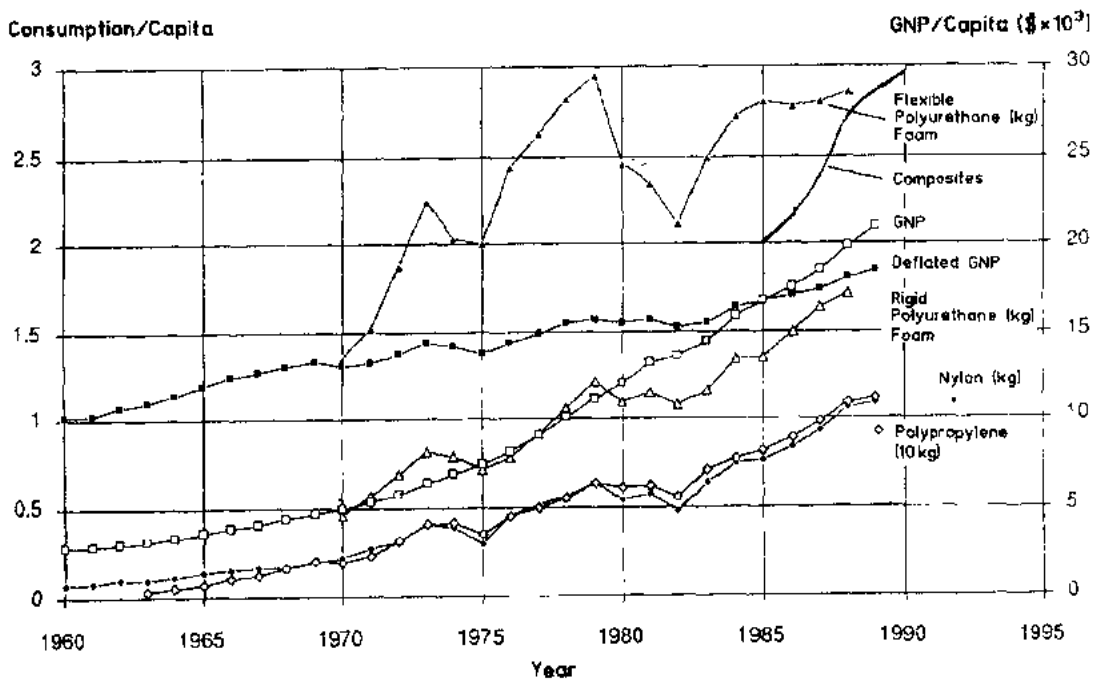


图 1-5 美国不同塑料与复合材料的消耗量

目前对于所有材料而言，除了高性能材料外，材料对 gdp 的贡献下降了，其原因是对一定特定材料而言(如美国的合成橡胶)，限制了废弃量、采用代替品、对性能有所改进以及对已经应用的材料的人工制品市场停滞不前或仅少量增长。

最后一点非常重要，如世界汽车产量直到 1970 年初一直维持稳步增长，然后是处于比世界 gdp 相对较低的增长。众所周知，商业船运需求的暴跌，与此相反的是冷藏机产量持续增长。航空客运的需求历史可以用来对高附加值机械工业所用材料的粗略衡量标准，按 1975－1990 年波音公司的估算(该公司占有市场的 50%)，预计到 2005 年显示的总需求量虽比 1980 年增长速度快，但自 1990 年以来总需求量新增客座为 140 000 的速度几乎是恒定的。

这些数据所得的结论是，50 年以后，如果不发生毁灭性战争的话，则一般机械与结构用工程材料中复合材料都将被使用或有希望被使用的，例如汽车、飞机、交通器材以及房屋等在形体上都是成熟的(例如所有小轿车都有四个轮子)，同时其生产量仅仅能按世界 gdp 来增长。可以发现对于这个趋势的主要例外情况是有关各种信息传输产业以及娱乐业、家庭应用设施以及许多形式的医疗设备与人体置换器官。

这些暂稳性的全球市场既提供了使用复合材料的机遇，但也给予很大的风险性。机会是明显增加的，因为复合材料的用户，例如汽车制造商已经看到介绍给他们的两大优点，即(a)较为符合环境标准以及低油耗，(b)通过提高性能、外观经济与舒适性来获得产品的

竞争优势。另外，复合材料对于医疗设备的情况已经达到过去未能实现的性能。然而制造商（再以汽车制造商为例）在全球互相剧烈竞争中，有些人可能幸存下来。但斗争现实是大都不能觉察他们自己能作出需要基本投资去发展高性能材料进行全额生产的决断。因为他们并不想冒风险去更换他们已拥有应用于（或已改进的）通用材料的沉重而昂贵的设备。

· p. 8 ·

如果这个看法是正确的，对此背景情况，高性能材料的机遇是战略性的。这是因为材料的寿命品质很大程度上取决于高性能材料的有效性——一个非常明显的事实但也是一个试图在目前辩论的热点中得到的启示，即在心脏瓣膜上表现出的高附加值。

在进一步深入讨论之前，必须强调指出，用单质的高性能材料很少能解决给定的问题，如果有也是极个别的，因为金属、陶瓷、塑料的力学极限值和其它一些物理性能的细节经过重点的研究后目前已显示出非常相似的处境。这个事实已被使用两种或更多材料组成复合材料来扩大设计者选材范围的思路所占领，正如已经在 1.1 节所述的情况。

使用复合材料也相应使人们考虑到改进任何构件表面，以及在表面上加上别的材料使之降低摩擦、消除静电、改进色彩、增加光泽与吸引力等内容。这样就形成一种宁可用多相材料而不选择单质材料来解决许多设计上问题的想法，接下来的商业结果将更大依赖于历史、可能性与质量而不是针对一种特定材料的固有性能。

1.3 环境问题

对任何材料，限制其市场增长的重要因素有二：

（一）尽量以最少的材料用量满足客户的要求并使产品具有多种效能。

（二）采取以下方式使废弃物最少：

a）用最纯净的原材料；

b）在生产厂内即可进行再生；

c）从废料中能提取能量；

d）用废料制造有价值的产品。

目前减少空中排放、污水排放、固体废渣和不明显的环境污染等问题正同时冲击着诸如能源、原料、运输和美化环境等领域。

1.3.1 再生

目前由国家或地区都制定很多法定措施来建立综合性的程序，以促进再生和废品回收。使产品的材料再生所构成的设想，可能发展成为“租用”材料的形式。

再生可以在三个阶段内进行：(i)在生产材料的工厂；(ii)如果能识别材料的出处及其组成，则也可在以后的加工机构内进行；(iii)当制品已经废弃后进行。最后一种再生的形式包括分类收集成各种单一品种如报纸或铂金坩埚以及各种一般物品。由于制品是由各种材料组成的，所以还要包括鉴别，与其它材料分检，然后再分别送往加工厂。

有很多情况会出现制品中材料可以回收的概念与下列两种重要的设计思想相冲突，从而影响复合材料的应用。这两种设计思想是：

(a)部分集成——以消除连接件、紧固件、配合件等，可以高效地制成形状复杂的大部件，但会变得非常难以拆卸。

(b)多相材料的使用概念是解决工程问题,生产的部件是用差别很大的材料进行组合的,使之在使用上非常有效,但又必须为了能有效的再生而易于分离。

然而塑料废料可以分类并去除一些杂质,目前已经成功地建立了净化的二次粉碎热塑性塑料的二手市场,而且净化的粉碎料能控制在70%的原来产品的价格上。所有化学公司都在研究这种二次产品应用的可能性。例如汽车塑料油箱的再生,仅对性能略有退化。然而,一般来说必然会造成性能的损失也一定遵循逐步递减的原则,即材料的使用档次逐步降低,例如先制成瓶子,再制成代木材料,最后只得作为燃料使用。

• p. 9 •

有机材料的再生不能连续无限地进行并且不能超越一定的水平。从生态学的观点来看花费能源来净化受污染的塑料废品最终的结果必然是焚烧一尽或成了垃圾堆。

已固化的热固性塑料废品通常是按家庭垃圾来看待的。对于片状模塑料(SMC),块状模塑料(BMC)和玻璃纤维增强塑料(grp)等一类不饱和聚脂产品用焚烧的方法已不是新鲜的事。这类材料也可磨细后作为填料来再用,如果玻璃纤维尚有一定的长度则可以用来增强其它塑料或水泥等。

先进复合材料的再生方法是特别费劲的,对于碳纤维增强热固性复合材料在生产制品过程中差不多有1/3买来的原材料(预浸料)将会变成边角料而受损,如果能把这些废弃物再生,将使生产厂明显地节约实际开支,否则将会导致他们寻找其它代用材料。

可以认为还是有很多机会以成熟的高附加值方法用于塑料的鉴定、净化、拆卸结构件(例如用应力腐蚀方法)。用化学方法来分离先进复合材料中的纤维与树脂以及分解多重材料,通常包括分离金属与非金属材料。当高性能材料用于医学或农业用途或在贵重物品的包装上,其废弃物的问题可以为生物降解聚合物提供机会。

特别是在德国汽车工业界与主要的化学公司联合起来非常认真地对待再生问题。研究工作紧紧抓住拆卸工艺、净化和破碎制品减小体积等。其长远目标是形成材料的闭环再生体系以达到30%的再生率定额。这个指标可与一般金属制品的再生率相比较。

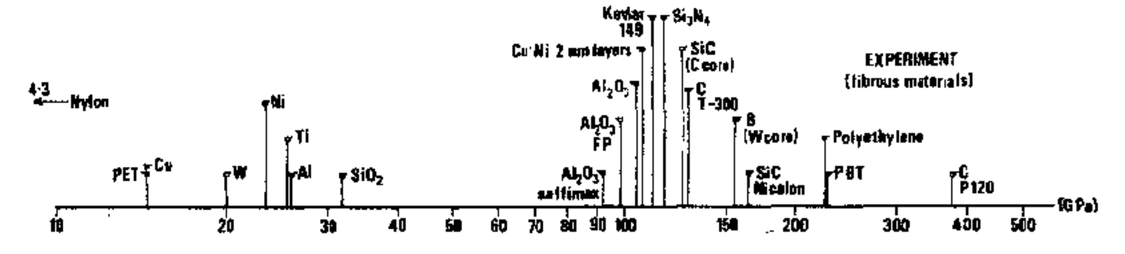
1.4 纤维的力学性能极限

高强纤维室温下的弹性模量除以密度(比模量)的实验值和用最新理论的估计值已经可以相比较。

图1-6示出一些材料在室温下比模量的实验值(图的上部)与理论值的比较。Macmillan(1988)和Macmillan与Kelly(1992)提出代表最新的理想试样的弹性模量值,同时在室温下的密度是无缺陷的X射线测定法得到的密度作为理论值。实验值是目前多数工作者所熟知的,而密度也是实验测定的。密度的所有测定值均已转换成以水为1的精确比重值。可以看到碳纤维的刚度在室温下的数值仍是最高的。值得注意的是,图中缺少金属膜层叠片(例如Cu∶Ni)的精确理论值,事实上据我的看法并未证实它具有高模量,虽然Commarata等人(1990)指出Cu∶Ni单分子叠层强度是很高的。

图1-7比较了比强度(强度除以密度)的实验值(图的上部)与理论值(图的下部)。值得注意的是,碳化硅的理论强度比实验值高。同时聚乙烯确定的理论强度为19GPa(无问号的数据),要比最高实验值6GPa(未示出)高出3倍多。

• p. 10 •



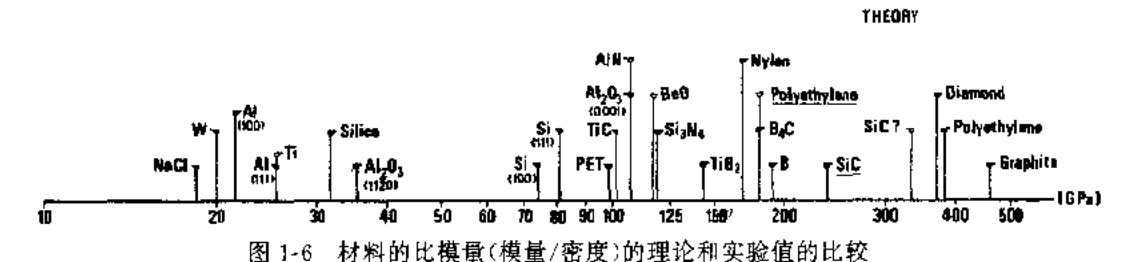


图 1-6　材料的比模量(模量/密度)的理论和实验值的比较

PBT:聚对苯二甲酸丁二酯;PET:聚对苯二甲酸乙二酯;f:纤维(丝状物)——长的连续细棒状材料,直径可变,可达 200μm;w:晶须——纤维状材料其长度约为 1mm,直径可达几个 μm

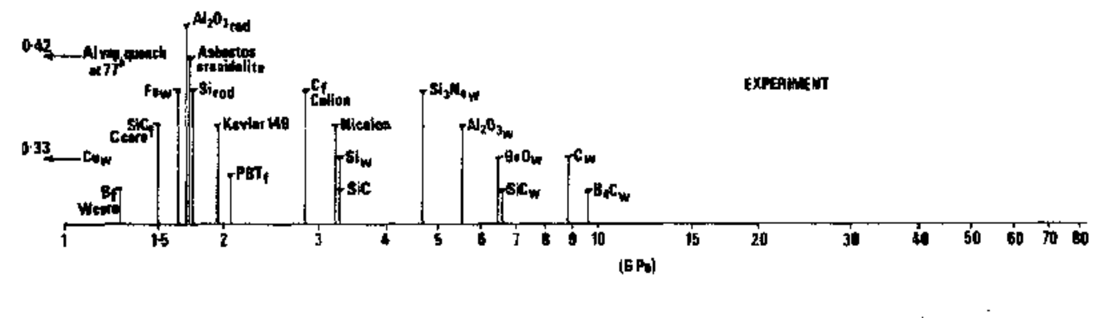




图 1-7　比强度(强度/室温下的实验密度)的理论值与实验值的对比(室温下),其符号参见图 1-6

• p. 11 •

1.5　脆性层板的裂纹控制

当复合层板在受到应变力(在单轴应变条件下)所产生的应变已达到与其单层片横向破坏应变值相当的情况下,层板的开裂由阻止各层发生垂直于主应力的双轴面内应力的能力所决定,参看 Bailey 等人(1979)的工作。非常重要的是一定要估计在主要的主应力方向的负荷能力,同时考虑如下发生的条件:

(1) 单轴应变;

(2) 在循环载荷下的疲劳条件;

(3) 在温度变化情况与热循环。

它也可能发生于弯曲与扭转以及其更为复杂的应力状态。

对于热固性基体复合层板最会发现这种情况，它们都会在固化时收缩，有些则会在测试温度下进一步固化。此外，许多实验是使用由生产厂或其它供应单位所提供的预浸料，然后由实验人员用来作为片料来制成复合层板用以最后研究面层和其它层的破坏。此处有一个很好的实验事例，即名义上相同的预浸料却具有很大差异的微结构、固化度甚至可能出现部分结晶的现象！这种效应对于耐高温树脂如各种聚酰亚胺是已经了解得很清楚了。然而，依作者所见，对于环氧和不饱和聚酯的这些效应尚未足够认识，而且过去注意到玻璃基复合材料也有由于制造方法不同而出现类似的效应。

在进行例行分析时，重要的是当预测横向断裂应变时需要小心控制下列因素或消除它们已有的作用：

(1) 预浸料微结构的变化；

(2) 固化温度下以及低于某温度时基体即不发生流动而成实质性的固体；

(3) 基体与纤维之间和不同取向层片之间由于不同的热膨胀系数而产生的作用；

(4) 单个层片横向断裂应变的变化。

当上述这些作用已充分地加以控制或已予以消除，则出现非常好的情况，即在所有其它因素均保持恒定的条件下，如果层片比较薄的话则正交铺设的层板中的横向层片的开裂应变(应力)会增加，同时这个效应在层片厚度为 0.5mm 以下时是重要的。

有两个主要的解释，第一个是脆性物体的破坏应变(应力)是被随机过程所支配的，因此可以发现薄层片比厚的强。第二个解释是与部分开裂物体裂纹的能量学有关，则当其中一个组分即纵向层(或者说是纤维)在其它横向层(或基体)破坏时能承受所施加的全部瞬时的载荷。第一个解释是不容易适应定量的考验，或宁可说其提案趋向于不服从这样严格的分析，而第二个解释已经得到良好的发展。

何种实验能满足上面提到的 1－4 条件，则不容置疑地是倾向第二种解释(Kelly 1988)。能量方面的定量评价已经被 McCartney(1992)非常圆满地发展了。针对层间具有摩擦剪应力的界面滑移的假定，同时在给定横向层片破坏应变的下限，则最简单的关系为

· p. 12 ·

$$\varepsilon = \frac{\sigma_c}{E_c} = \left(\frac{6\gamma_1 V_1 \tau}{E_c E_2 \alpha^2 b}\right)^{1/3} \pm \varepsilon_T \qquad (1\text{-}1)$$

式中，E_c 为复合层板的弹性模量，V_1 与 V_2 分别为 90°与 0°层的面积(体积)分数，E_1 与 E_2 分别为它们的模量，$\alpha = E_1 V_1/(E_2 V_2)$以及 b 是 90°层片的厚度。

式中的未知值为切应力 τ，破坏功 γ 以及最重要的是通常缺乏有关 ε 的原始值的知识，即由于各层片之间和各层片中纤维与基体之间始终存在着热膨胀系数不同所产生的层间应力效应而导致出现上式中的 ε_T。最近 Pryce 与 Smith(1992)已经尝试若干途径进行实验性地导出 τ 值以及进行测定的 ε 的原始值。虽然并未完成层板的研究但是已经做完有关单向纤维增强的系统。

如果准备两组试样，其中一组连续承载到破坏以得到模量和泊松比的正切值。另一组则加载、卸载、加再载一直进行到较高的水平。每一次加载与卸载过程中，其残余应力(对某一固定试样)可以由产生的滞后环来测定。

当试样承受拉力时基体的破坏是以在试样宽度与厚度方向上发展裂纹群的形式出现的。裂纹的密度随施加的应变增加而升高。在 Bryce 与 Smith 的实验中，以 Nicalon 纤维(SiC 加其它添加物质)增强硅酸铝钙玻璃陶瓷。在 0.08％应变时裂纹开始出现，同时在应

力-应变曲线上在应变大于0.4%时再次呈直线。统计裂纹数目后证实基体裂纹在此阶段已经饱和。在较低的极限应力水平下进行加载、卸载、再加载数次并维持同样的应力条件可以得出闭环的滞后曲线，即表示残余应变已达到恒定值，同时裂纹密度也在成环时呈恒定值。这两个量可以测定，而且在此特定的滞后环情况下达到了最大应力值。

在这些测量中，只要假定纤维与基体的滑动摩擦应力为常数，同时计算当裂纹密度增加时应力应变曲线所覆盖的面积，则可得到纤维与基体滑移的 τ 值与残余应力(应变)值。图1-8示出其实例。

· p. 13 ·

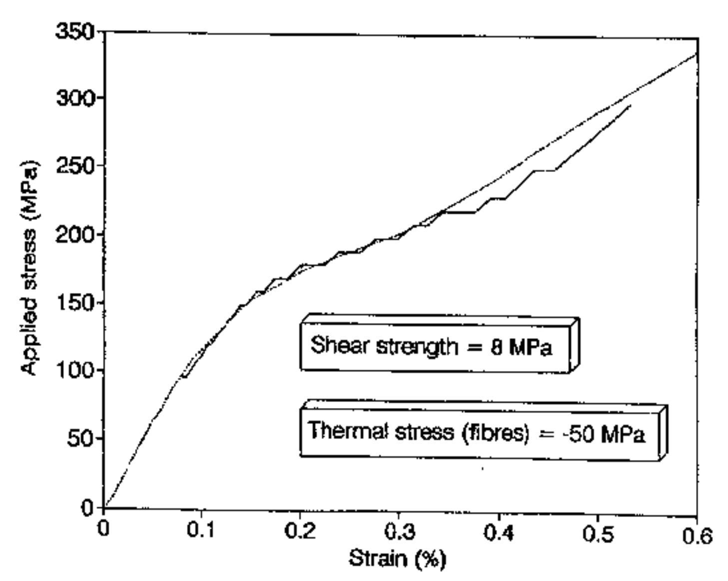


图1-8 估算的应力应变曲线(实线)与实验数据(虚线)的对比图[摘自 Pryce 与 Smith(1992)的工作]

这个方法提供了很大可能性来实现用同样手段解决层板情况以(1-1)式定量地求得参数 τ。

为了说得更清楚，最后还需要强调一下，如果在裂纹密度变化时的应变值范围内定量地分析应力-应变曲线则可以最终得到 τ 值和热应变值。对在横向层片中的给定裂纹密度而此给定裂纹密度又不需要知道 τ 值(或热应变值)时，则纵向模量、泊松比和热膨胀系数当然可以计算出来(如 McCartney 等人已发表的工作)。

1.6 新的成型方法

人们注意到，复合材料意味着它能提供轻质、耐高温、高刚度并带有高韧性的材料，从而发展出一系列非常新的成型方法，而并非过去已常用于复合材料、塑料或陶瓷的方法，它们可以按下列条目来考虑：

●重建加工方法(reconstructive processing)。此方法对所需要的材料进行重新组装，例如无机泡沫材料。

●原位加工方法。此方法使纤维状物质在基体内生成与排列，例如定向凝固共晶合金与几种共聚的聚合物。

●反应加工方法。即使一种材料在加工中变成完全不同的另一种所需要的材料，如氧化反应加工。

1.6.1 重建加工方法

重建加工方法是 Ray(1978)推荐的名称——是描述一种把天然生成的物质如石头或者树木，用化学或者也藉助一些机械力将其分解开来再重新组建成所需的形状。很多年以前，石棉即是按此方法加工的。另外，纸张也是按此方法把树木经除去木质素后，再将石灰或白土等填料加入纤维素毡内形成的。类似的方法是用来制造含有石墨薄片的石墨晶体复制片材。石墨晶体用强酸处理并将水引入其晶片的层间，再加热使水沸腾、石墨膨胀并使其晶体分解成薄的晶片，然后经整理再组建成片材。其结果是提供出一种极好的密封衬垫材料。类似的、非常聪明的方法是用合适的离子交换方法来膨胀硅石再以化学溶胀法来分离其片层。经化学溶胀的材料放在高剪切混合机内的水介质中进行机械分层。然后移去水分成为一种粘着力极强的薄膜。在此状态下，也可制成具有最大固含量的悬浮体，再引入空气形成泡沫材料。

再重建加工方法中，先引入分散用的液体或气体来使材料发生解体，在形成所需的形状后再设法将其除去。与此相关的行为当然是液体分散作用的过程。它具有渗入所用固体的颗粒之间，并能使之有足够流动性的能力，而液体本身可以作为复合材料基体使用。合成花岗石就是以 80%－90%体积分数的花岗岩加入环氧树脂中，形成可铸造的复合材料应用于作为机器的工作床身。同样含 55%体积分数沙的甲基丙烯酸甲酯液体(72%固含量)是一种高填充聚合物，如果注意沙的颗粒尺寸范围和所采用的聚合物偶联剂的流变性，则它是非常容易浇铸的。这种材料称之为 Asterite，是一种厨房、卫生洁具陶瓷的代用品。·p.14·

此处重要的物理问题是流体的流变学和固体与液体之间的表面张力关系。所用的颗粒以比体积分数标定的尺寸范围也是对帮助迅速流动极为有用的。同时一些有关的知识最近已经作了经验分析(Cheng 等，1990)。从专利文献中得到的非常有趣的启示是以不同尺寸颗粒按一定比例的体积分数配合使之形成易滑移的混合物从而获得高堆砌分数(80%)，参看 Ritter(1971)的工作。

用聚合物来帮助塑造材料成一定形状，然后再将其除去是很多陶瓷成型的基本方法。最近 Wright 等人(1990)提出一个很好的例子，他们用 A_2O_3 与 $YBa_2Cu_3O_x$ 陶瓷来制造陶瓷薄弹簧，以含有大约 86%－88%的陶瓷加入不同的对苯二甲酸酯、硬脂酸和苯乙烯以及其它添加剂的混合液中，并加入高剪切力的搅拌成为悬浮液。其软化点可以用组分比来控制，同时稀释剂的挥发会影响以后粘接剂的去除。从物理学的观点需要考虑的不仅是陶瓷的颗粒尺寸，同时也要顾及添加剂对软化点和挥发度的影响。注意颗粒尺寸的范围是必要的，这样可以避免收缩(要求尽可能大的体积分数)。但同时为了保持挤压加工的可能性，又希望尽可能低的体积分数。

1.6.2 反应加工方法

具有许多所需性能的硬质高熔点陶瓷材料使之发生塑性变形甚至改变形状都有困难。但可以相信，之所以提出反应加工方法，因为它能使一种材料完全变成另一种所需性能的材料，而且有时还同时可以成形。图 1-9(a)与 1-9(b)示出一种包含大量值得注意之

处的方法——参见 Urquhart(1991)的工作——这是一个崭新的技术用以制造陶瓷与陶瓷基复合材料,即用金属熔体的直接氧化来制备陶瓷,如果需要陶瓷基复合材料则可在金属中预加入一些填料来得到。图中示出由熔融金属暴露在氧化性气氛中,在外部生成陶瓷,即金属的氧化反应产物。某些添加剂可以有助于金属的氧化,例如在铝中加入 Si,Ge,Sn 与 P 和少量的 Mg。可以列举出不少用此方法得到的由颗粒或纤维增强的复合材料,例如 Al_2O_3/Al,AlN/Al,TiN/Ti 与 ZrN/Zr。可以想象这种工艺具有吸引力的特色是与常规的陶瓷工艺以及在低温下直接制备陶瓷基复合材料相比较而言的,同时它又有减少收缩,具有制造大型陶瓷构件的潜力,以及降低成本的作用。但有一个显著的问题要解决,即如何最终去除金属。

• p. 15 •

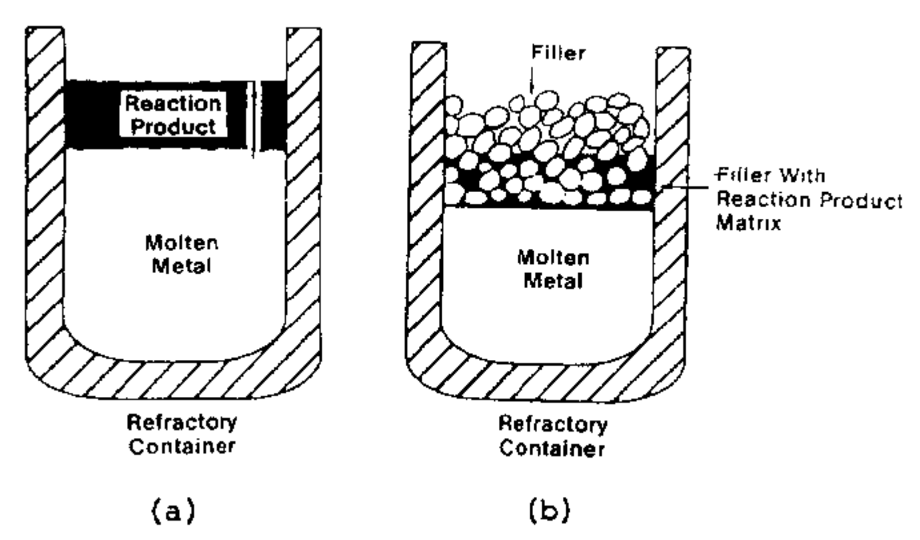


图 1-9 (a)金属熔体与氧化气相反应生成陶瓷-金属反应产物的示意图。
(b)通过填充材料(可能是纤维)进行上述(a)的反应的示意图

当然,反应并不需要与复合材料无关的材料(如上述情况中的氧气)。Tani 与 Wada (1990a)描述了他们称之为内合成的工艺来制造(颗粒)陶瓷基复合材料,如 SiC 用内部合成的 TiB_2 来增强。此工艺可以克服 TiB_2 一般不能得到很小尺寸的颗粒,以及还易与水作用的困难。这种方法是把 SiC 粉与 TiN 粉以及非晶态 B 粉混合,然后在 2000℃和氩气气氛下热压成型。由于 B 的量比 TiN 多一倍,所以在热压过程中温度在 1100—1700℃之间发生 $TiN+2B \rightarrow TiB_2+1/2N_2$ 的反应。多余的硼可以帮助致密化(熔结)。因此这个过程提供了使细小的生成 TiB_2 分散在 SiC 中热压的条件,当然其不足之处是在应用于热压 SiC $+TiB_2$ 时需要消除气体。同时另一种建议是可以使 TiB_2 在 SiC,TiO_2,B_4C 以及碳中无压熔结合成。另外,多余的 B_4C 与 C 也需要作为 SiC 的熔结添加剂,参看 Tani 与 Wada (1990b)的工作。

当然,在聚合物中反应注射成型已经是众所周知的工艺,不再赘言。

1.6.3 原位加工方法

在金属与陶瓷中,用于增加强度与增加刚度的方法是引入一种异相物质,使之阻止位错运动。这种方法对改进聚合物也同样有效,即用填料来增加刚度,当然在复合材料中增

强也是同样作用。原位加工方法是在基体中直接产生增强体，即例如金属、陶瓷在定向凝固时产生共晶，当严格控制液-固界面的温度梯度和共晶生长速度时，可以产生棒状或板状共晶并按一定的方向取向。这种方法已被 McLean(1983)很好地描述过了。这种美好的设想中不足之处是增强相的体积分数系由平衡相图所控制的，加入某些元素仅能对此略有改变，因此想要有大的变化是不可能的。值得注意的问题是，此工艺对存在微量元素非常敏感。然而在商业上可行的方法应该不要求使用超纯的原料。另外，如果人们对此工艺的物理限制(即可能产生共晶合金的现行速度相对于定向凝固和单晶超合金是很慢的)有很好的了解则是很有益的。

· p. 16 ·

原位加工方法自然也可直接在聚合物中引入增强体，Takanyagi 等人(1980)提出将热塑性尼龙 6 或尼龙 66 中直接含有聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维的方法，实际上是用尼龙聚合然后将反应产物的硫酸溶液挤出到大量水和乙醇中凝固。其中硬质棒状组分的分子质量和长径比(有点类似 Kevlar 的形式)使力学性能的改善起到明显的效果。如同要使共晶金属具有商业上的可能性一样必须大幅提高其成型速度。Prevorsek 与 Mills (1989)讨论了其它的可能性并指出为何在这种情况下不可能使用熔融方法，同时也可参看 Paulokowsky 等人(1991)的工作。

这个问题的解决方法当然是使用在这种情况下生成的刚性棒状聚合物形成液晶——溶致性的。这种高速加工的晶体形成了高强纤维，例如人们熟知的 Dupont 或 Akzo 公司的芳纶纤维。

本问题也自然上升到用液晶来制备比较通用的聚合物。它们是热致液晶可用来制造具有良好表面质量的模塑件。如用 Amoco 公司的产品 Xydar 制造冲压机锤面是一个很好的例子，另外还有 Celanese 公司的 Vectra LCP 也是同类产品。

所谓结构液晶聚合物为热塑性聚酯或芳香酸、胺或羟基化合物的胺类。它们在熔融态时尚有一定的有序性，同时在凝固时则比其它聚合物呈现更高的有序性，因此具有突出的性能。有时也可以在其中引入刚性棒状芳族分子，但只能有限地提高性能。这种材料的优点在于虽然需要较高的加工温度(340－370℃)，但与同等分子量的常用热塑性聚物相比较表现出低得多的粘度。当然，这种聚合物也可以填充高达 50%的玻璃、滑石粉或其它填料。LCP 类化合物在电器工业中可以与其它耐高温树脂相竞争，因为这类材料一定要在焊锡温度下保持稳定。

这类材料有很多有关流变学的有意义的问题，例子可参看 Doraiswamy 与 Metzner (1986)的工作。

1.6.4 金属基复合材料与喷射方法

由于铸造成型较简单，看来它是金属基复合材料实现商性化的关键。在金属材料中含有陶瓷颗粒或纤维的复合材料在比强度和比刚度上超过未增强的金属已经得到公认。达到在商业上成功的必要考虑是安全、快速(因而成本低)以及能用常规方法加工复合材料的可能性。由于连续纤维太贵，晶须又有害于人体，因此增强体倾向于片状结构，于是必须考虑对其尺寸、形状和加入的方法。直径在 10－50μm 而其细长比为 1－10 的颗粒也在考虑之列。掺入增强体可行的方法有粉末混合法、机械合金法、熔体搅拌法、复合铸造法以及喷射共沉积法等。主要铝业生产者首先选择其中的第三与第五种方法。在液态搅拌法中

颗粒的体积分数最高仅为20%，在真空与600℃温度下用强剪切力的搅拌器把颗粒搅进金属熔体，明显的问题是如何避免氧化和存在水分。共喷射具有巧妙的原子雾化器。它设计得使铝合金分散成滴——触及基板时主要处于固态与液态之间——另外又引入直径为15μm的SiC颗粒(举例)，同时为了安全起见，铝滴保持在100μm左右。考虑到铝的吸热过程则带来一大堆物理问题——没有人能改变熔体的潜热——另外改变相应的颗粒形状与尺寸以得到不同的堆砌。在收集器形成的材料几乎无气孔，当然也需要进一步用挤出成型法来消除所有的孔洞。

· p. 17 ·

这种方法如果不引入陶瓷填料或增强体则是一种对一般加工粉体很好的方法，由于粉末(喷射物)能在一次操作中得到，而且孔洞很少。这类方法是1979年发明的称之为Osprey的方法发展出来的。原子雾化过程是用一定重量液体的气体(每升几克重)以50—100m·s⁻¹极快的速度即达到气体动力速度喷射而产生一定密度的颗粒。这个过程的物理问题是很吸引入的，其中包括测量颗粒的尺寸、速度、单位体积中颗粒的个数、状态(固态，液态，液固态)及其分配比例，当然热量的吸收和冲击的效应也是要考虑的问题。

1.7 纤维的几何学

纤维增强复合材料需要以一定的形状来应用，而不是像薄片状仅仅在平面受到应力，所以一定要设法克服其较差的损伤容限和分层阻力。因此需要考虑纤维的三维阵列有关的问题，同时有意义的是对编织和辫结工艺的物理内容的更新和计算机控制问题。但是在文献中尚未充分发现一些惊人简单的几何阵列向复合材料专业人员展示。

问题的提出是在不同截面上使纤维能达到可能的最大堆砌密度。如果是伸直的纤维按排在三个正交方向上，则可达到的最大纤维堆砌分数对方形截面而言是0.75(或3/4)而对圆形截面是$3\pi/16=0.589$。这样的结构在平行于任何(正交)轴和任何这些平面的方向上受剪切应力时容易屈服。结构工程师深知能阻止一组给定应力又能使用材料最经济的刚性框架采用的方式是构成四面体(Michell 1904)。用一组截面为三角形的均匀纤维按垂直于直角四面体面的方向排列所形成的阵列具有惊人的高达0.5(或1/2)的堆砌分数。这样的阵列可抵抗任何拉应力以及多数剪应力，除了一些在特定面上高度特定方向上的剪应力以外。如果采取转动到四面体边缘方向来决定纤维的方向，则唯一沿这些方向排列的纤维形成一种具有纤维取向垂直于菱形十二面体面的十二面体排列。

· p. 18 ·

这种十二面体排列结构中纤维向空间六个方向取向。同时这六个方向能位于任何平面上的不超过三个。具有这些方向的阵列结构，则任何一般应变都能被阻止。因为任何方向的应变至少要拉伸一组纤维，同时也没有对剪切或拉伸的薄弱方向。这种形式称之为6D编织图形。于是出现一些问题如下：

(i)在6D排列中纤维阵列可能的最紧密度是多少？答案是1/3。

(ii)纤维束的截面需要什么形状才能达到上述的堆砌分数？答案是菱形。

(iii)能达到上述结构的最简单编织工艺为何？

(iv)能否用机器实现上述工艺？

对此结构进行研究是重要的，因为可能并不需要阻止对一组纤维拉伸时的一般应变。

另外对极少数明确规定的方向缺乏抗剪能力也许并不很重要。于是可以推论，纤维的四面体排列面能达到堆砌分数为 1/2 的 4D 编织可能适合某种特定的用途。

对所有这些排列中的拉伸和剪切模量必须估计不存在复杂的纤维-纤维之间的相互作用。

在上述所有的考虑中，必须发展一种可能显示二维结构的问题，不仅是纤维走向问题而且有关纤维截面形状。当然，可以提出以二维方向在三维空间排列的立体图形，而这种表达法有时称为“角度真实性”(angle ture)。Parkhouse 与作者本人发现这种立体图形对寻找方向有利，但对寻找纤维阵列各方向的取向间隙并不理想。

1.8　多轴应力下的破坏

已经认识到高性能复合材料在临界条件下工作时，非常需要充分建立在多轴应力下的破坏判据。合适的物理理论只有两种，一是最大应力判据，即设想对一种固体可承受某种最大力的极限(以产生拉伸或剪切行为来区分)。第二种基于一个最大破坏应变的概念，即想象如果要保持固体的凝聚状态则该固体的组成部分的相对位移不能超过某定值。

为了澄清当前的问题，迅速回顾一下金属的屈服准则的经典情况，可能是有益的。Tresca 屈服判据表明当最大剪应力强度达到 $\sigma_0/2$ 值时(此值为材料的常数)即发生屈服(非断裂)，注意当主应力 $\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3$ 在数值上为降阶时其最大剪切应力为$(\sigma_1-\sigma_3)/2$，所以 Tresca 的条件是

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_0 \tag{1-2}$$

式中，σ_0 为材料的常数。

• p. 19 •

上式表明拉伸与压缩的屈服应力是相等的，这对金属而言是近似地正确(参看 Spitzig 等人 1975 年工作)。然而，对断裂情况则与实际情况相差甚远。同时这也可以明确地假设平均法向应力并不影响屈服过程，这对金属也是近似地正确，但对塑料而言则与实际情况差距很大(Bowden，1973 的工作)。为了应用(1-2)式，则必须找到所有主应力方向，同时以其最大值减去最小值。此事虽可以做到但使(1-2)式的使用很不方便。显然选择判据应该使之在轴改变时不发生变化，对于 Tresca 判据则能服从这条规定。另外，这种判据的不发生变化也为物理原因所需要，可以设想需要建立一个以偏轴应力张量的不变量来表示的屈服判据 $S_{ij}=\sigma_{ij}-1/3\sigma_{ii}$此处 $\sigma_{ii}=(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)$为第一个不变量。第二个非常简单的不变量为$(S_1^2+S_2^2+S_3^2)$。Von Mises 屈服判据取此不变量等于一个常数，即 $2\sigma_0/3$，它可用来代替 S_1,S_2,S_3 经过处理可得

$$(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2 = 2\sigma^2 \tag{1-3}$$

为了继续讨论屈服判据，可按常规来设想的一个屈服面来代表在组合应力下的屈服。可以暂时放弃 $\sigma_1>\sigma_2>\sigma_3$ 的条件，并令 $\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3$ 为应力张量给定主方向上的应力。屈服的判据可以用下式表示：

$$F(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma_{ij}) = 0 \tag{1-4}$$

这是屈服面的公式。可考虑这个屈服面与 $\sigma_3=0$ 的面相交。

Tresca 判据需要最大最小主应力之间的差值为常数，如果 $\sigma_1>\sigma_2>0$，则要求 $\sigma_3=\sigma_0$，给出图 1-10 中的直线 AB，图为沿此线 $\sigma_1-\sigma_3=0$，由于 $\sigma_3=0$ 且可不考虑 σ_2，剪切破坏可

能发生于与 σ_1,σ_3 平面交叉，并且沿 AB 线且与上述平面倾斜 45°的平面上。如果 $\sigma_2>\sigma_1>0$，则判据要求 $\sigma_2=\sigma_0$ 并给出如图 1-10 所示的 BC 线。在 σ_1 与 σ_2 均为正值的象限中，出现在与 σ_1,σ_2 轴倾斜的任何平面上产生相反的剪应力，当 $\sigma_1>0>\sigma_2$ 时，此条件变为

$$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2)\sin 2\theta=\frac{1}{2}\sigma_0 \tag{1-5}$$

· p. 20 ·

此处 θ 为在 σ_1,σ_2 平面上介于平面法线与 σ_1 轴的交角。由于在 $\theta=45°$时 $\sin 2\theta$ 具有其极大值 1，所以对任何接近原点而又不在 AF 线上的有代表性的应力点上不会发生屈服。屈服平面与 σ_1,σ_2 的平面的交叉线可以得到不规则六边形 ABCDEF。Von Misses 屈服判据在 $\sigma_3=0$ 时为

$$\sigma_1^2-\sigma_1\sigma_2+\sigma_2^2=\sigma_0^2 \tag{1-6}$$

呈现在图 1-10 的椭圆内截部分。对于进一步详细用于纤维增强复合材料时，则可定 1 为纤维方向——纵向方向，同时各种破坏模式均标注在图 1-10 上。

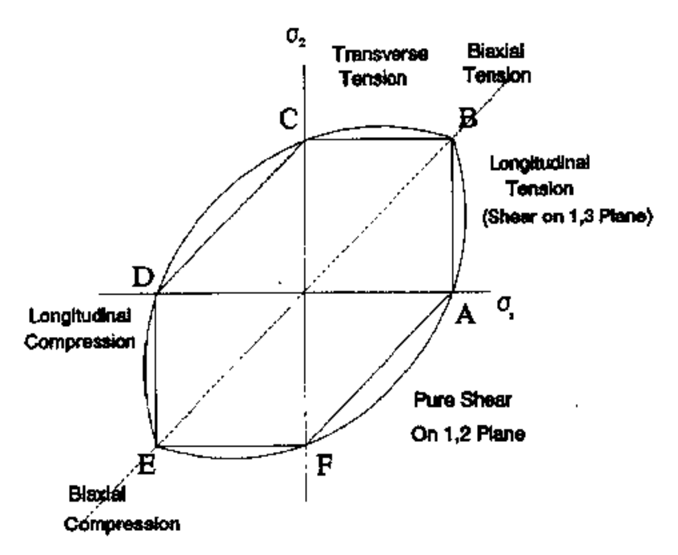


图 1-10 在 1,2 平面上并 $\sigma_3=0$ 时的屈服表面部分

在三维结构中，在 $\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3$ 线上所有的点具有零应力偏移。由于屈服判据仅包括偏离屈服表面的主应力必须是在应力空间中一个圆筒形，同时其轴是沿着相当于与主方向相倾斜的 $\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3$ 的线上。圆筒体的垂直于轴的横截面而且此面与 $\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3=0$ 的面交叉，可以认为是屈服轨迹，对于 Von Mises 判据来说是圆形的面而对 Tresca 判据则是正六角形的。出现这种圆柱形的屈服面是由于假设了平均法向应力对屈服过程不产生影响。在一般情况下，这是不可取的，特别是对聚合物则必须如此，因为由式 1-3 所得如表面并不需要是圆柱体。

如果现在把这个想法应用到各相异性物质，并针对一种简单的屈服情况，并且仍旧假设平均法向应力对屈服过程不产生影响，则必须在通常情况下对一种正交材料其受应力的屈服面也可以用应力的椭球或双曲面来表示。

为了计算各向异性材料的开始屈服点，Hill(1948)介绍了如下的理论。他考虑一种正交材料即三个互相垂直的对称平面，这些平面的交叉线成为各向异性的主轴。Hill 选择这些线为参考轴，并提议当此各相异性微不足道时，其最简单的屈服判据可能退化到 Von

Mises 判据。Huber-Mises 假设对各应力的相似二次项可以忽略，这意味着在同方向上的拉伸屈服应力与压缩屈服应力相等。关于所假设的对称性，对出现的任何一个线性的剪切应力必须除去，同时提出第三个假设即一个纯静水压力不致影响屈服。于是 Hill 设屈服发生的条件为

$$F(\sigma_2-\sigma_3)^2+G(\sigma_3-\sigma_1)^2+H(\sigma_1-\sigma_2)^2+2L\tau_{23}^2+2M\tau_{31}^2+2N\tau_{12}^2=1 \quad (1\text{-}7)$$

此处所有参考轴为各向异性的主轴，以及 F,G,H,L,M,N 等均为常数。如果其它的轴已经设定了，则其表达形式的变换与应力分量的变换方法是同样的。假定 σ_{01}、σ_{02}、σ_{03} 为在各向异性主方向上的屈服应力，于是通过设想各应力分量单独施加其作用，则立刻看出 $(G+H)=1/\sigma_{01}^2$；$(H+F)=1/\sigma_{02}^2$；$(F+G)=1/\sigma_{03}^2$；同时如果令 τ_{023}、τ_{031}，τ_{012} 为针对各向异性主轴的纯剪屈服应力，则

$$2L=1/\tau_{023}^2;2M=1/\tau_{031}^2;2N=1/\tau_{012}^2$$

于是对这样各向异性屈服的描述需要有六个独立的屈服应力。如果体系对轴(例如轴 3)是旋转对称的，则显然是 $F=G=H$ 与 $L=M=N=3F$。如 $2F=1/\sigma_0^2$，则(1-7)式与(1-3)式相同。

当 Hill 对此各向异性理论进行推荐时，他是对形成此假设的认识是很清楚的，所以他仅经验地加以推荐，并用少量数据来校核每个假设，特别是对拉伸和压缩屈服应力相等以及静压力不影响屈服过程这二个假设。同时他也深知即使这些假设可行，对于正交材料的六个独立屈服应力也需要进行测量。

• p. 21 •

上述各个理论没有一个能应用于金属材料的破坏。然而改进的类似 Hill 判据用于复合材料的破坏是可行的，而且已经被广泛地引用。这就是经常与 Tasi 与 Wu(1971)名字联系在一起的理论。作者已经精心发展这个(著名的)Hill 处理的推导，为了指出即使在正交情况下也必须测出其中六个独立的破坏应力。但是根据复合材料的文献来看，显然这个观点尚未被认同与应用。

按本文作者的意见，直到目前对简单层板所进行实验结果均表明最大应变判据比最大应力判据更为接近实际情况。Rowlands(1985)给出自 1980 年初以来有关(强度)破坏理论的详细综述。

由于一种在数学上近似于 Hill 理论的公式[(1-7)式]已经广泛用来建立估算破坏的计算机程序，但是按照 Hart-Smith(1991b)所介绍的基于破坏物理以及观察破坏模式的观点出发是很难建立的。然而为了得到可靠的处理而且尽管很复杂，同时即使最后得到的是一个有用的数字近似也必须依照上述步骤顺序地进行。

Hart-Smith 通过对一系列精密的实验包括所用实验方法的评论后，最近在系统性的文章中，已经成功地得到能满足物理要求的对破坏模式良好的近似。他们在 Ewin 与 Potter(1980)的经过精心地制备和精确地测量单向碳纤维复合材料在剪切力下产生的拉伸和压缩破坏结果的基础上，证实了该种复合材料在很多情况下出现的破坏存在着最大剪切应力状态情况。他们首次解释了在层板结构处于面内载荷情况下应变平面的(Tresca 型)剪切破坏判据。现在这种破坏包络圈已经普及到横向各向同性材料中。

• p. 22 •

如果直接用图 1-10 的方法去画出具有纤维取向平行于轴 1，而且它有相同的拉伸与压缩强度的横向各向同性材料的剪切破坏包络圈，它会显示如图 1-11 的应变空间。由于

存在两个泊松比所以图形是不对称的。如果纤维沿着轴 1 取向,同时轴 3 垂直于层板平面,则可得到一组通式为 $\varepsilon_1=\sigma_1/E_{11}-\nu_{21}\sigma_2/E_{22}$;$\varepsilon_2=-\nu_{12}\sigma_1/E_{11}+\sigma_2/E_{22}$ 和 $\gamma_{12}=\tau_{12}/G_{12}$ 以及 $\nu_{12}E_{22}=\nu_{21}E_{11}$,所以 ν_{12} 为"大的"泊松比。图中六边形的各角点的注解与图 1-10 相同,所以 B 点对应于双轴拉伸破坏,C 点是纤维横向的拉伸破坏。参看图 1-10 可以清楚地沿 FA 线所发生的破坏为面内剪切,在图 1-11 中 BC 线相当于横向拉伸破坏,而在图 1-10 中这种破坏相当于 Tresca 判据中在平行于轴 1 并与轴 2 轴 3 相交的平面上所发生的剪切破坏。对于单层纤维复合材料,横向拉伸破坏可能发生在包括基体的破坏。所以 Hart-Smith 指出应该通过在特定的应变面上加一条切割线来加以识别,如图 1-11 所示。其它的破坏模式也可采用类似方式来处理,例如高应变碳纤维层板在施加压缩载荷时在其应变比其在拉伸状态能承受的应变更低的情况下发生失稳破坏。这种情况应该考虑用在图 1-11 中加入平行于 DE 但靠近原点的切割线来处理。

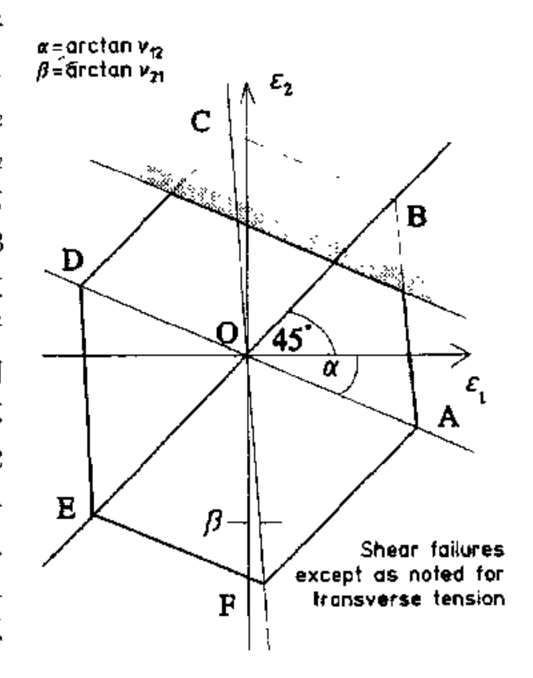


图 1-11 在应变坐标上的应变破坏包络圈。横向拉伸切割线用线的一侧加密点区来表示

多数复合材料结构含有不同的纤维排布情况,如 0°,90°,±45°方向排布,同时每个方向的纤维百分含量大致相等,为了防止发生属于基体的破坏,特别要求+45°与-45°方向上纤维的百分含量要相等。在这种情况下,结构的破坏包络圈最好采用移动图 1-11 中的六边形以 EB 线反映的不对称性来表示,另外由于 ν_{21} 通常很小,所以可使 CF 线更加接近于与应变轴 ε_2 平行。在面内剪切象限中引入进一步的截割来产生破坏包络圈的图形以及一些实验点均在图 1-12 中示出。

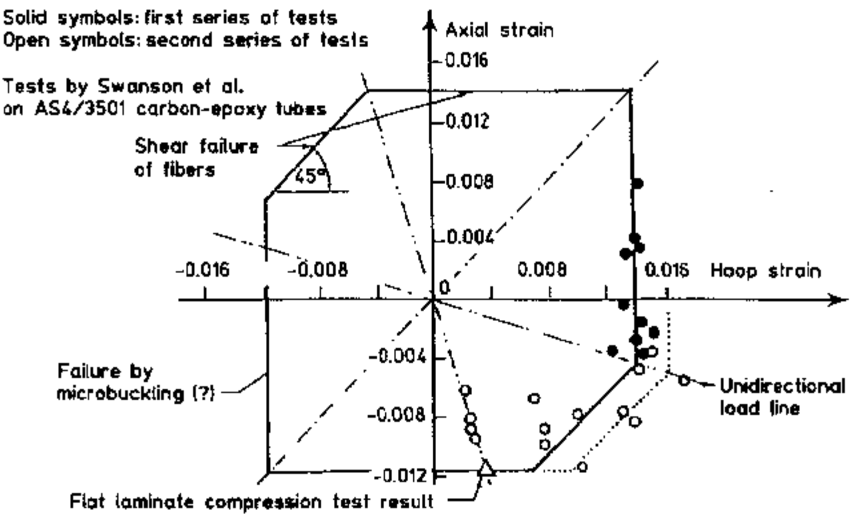


图 1-12 碳纤维-环氧复合材料的经切割的最大应变破坏的理论与实验结果的比较

总之，Hart-Smith 的处理是以应变而不是应力的基础上进行的，同时针对复合材料结构得出一个破坏包络圈，而此方法具有现实的可能性来处理各种不同的破坏模式(基体、界面)，即在各个本质上以复合材料中纤维的 Tresca 型破坏判据为基础的各种破坏模式叠加而得到的适当图形上采用切割线的方法来处理。

1.9 参考文献

Bailey, J. E., Curtis, P. T., Parvizi, A. (1979), *Proc. R. Soc. London A 366*, 599–623.

Bowden, P. B. (1973), in: *The Physics of Glassy Polymers:* Haward, R. N. (Ed.). London: Applied Science Ltd., pp. 279–337.

Cammarata, R. C., Schlesinger, T. E., Kim, C., Quadri, S. B., Edelstein, A. S. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1862–1864.

Cheng, D. C.-H., Kruszewski, A. P., Senior, M. R., Roberts, T. A. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 353.

Doraiswamy, D., Metzner, A. B. (1986), *Rheol. Acta 25*, 580.

Ewins, P. D., Potter, R. T. (1980), *Philos. Trans. R. Soc. A 294*, 507.

Hart-Smith, L. J. (1991 a), in: *Failure of Polymeric Composite Structures – Mechanisms and Criteria for the Prediction of Performance. SERC/IMechE Annual Expert Meeting*, London: pp. 19–31; and references therein.

Hart-Smith, L. J. (1991 b), at *9th DOD/NASA/FAA Conference on Fibrous Composites in Structural Design, Lake Tahoe Nevada, November 4–7, 1991.* San Diego, CA: SAMPE.

Hill, R. (1948), *Proc. R. Soc. London A 193*, 281.

Kelly, A. (1988), in: *Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites:* Andersen, S. I. (Ed.). Risø, Denmark: Risø National Laboratories, pp. 75–88.

Macmillan, N. H. (1988), in: *Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites:* Anderson, S. I. (Ed.). Risø, Denmark: Risø National Laboratories.

Macmillan, N. H., Kelly, A. (1992), *Annu. Rev. Mater. Sci.*, in press.

McCartney, L. N. (1992), *J. Mech. Phys. Solids 40*, 27, and references therein.

McLean, M. (1983), *Directionally Solidified Metals for High Temperature Service*. London: The Metals Society.

Michel, A. G. M. (1904), *Philos. Mag. Ser. 68*, 589.

Paulikowski, G. T., Dutta, D., Weiss, R. A. (1991), *Annu. Rev. Mater. Sci. 21*, 159–184.

Prevorsek, D. C., Mills, P. J. (1989), in: *Concise Encyclopedia of Composites Materials:* Kelly, A. (Ed.). London: Pergamon.

Pryce, A. W., Smith, P. A. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 2695.

Ray, N. H. (1978), *Inorganic Polymers*. London: Academic.

Ritter, J. (1971), *App. Polym. Symp. 15*. New York: Wiley, p. 238.

Rowlands, R. E. (1985), in: *Handbook of Composites*, Vol. 3: *Failure Mechanics of Composites:* Sih, G. C., Skudra, A. M. (Eds.). New York: Elsevier, p. 71.

Spitzig, W. A., Sober, R. J., Richmond, O. (1975), *Metall. Trans. A 7*, 1703.

Takanyagi, M., Takayuki, O., Masanori, M., Takashi, K. (1980), *J. Macromol. Sci. Phys. B 17 (4)*, 591.

Tani, T., Wada, S. (1990 a), *J. Mater. Sci. 25*, 157.

Tani, T., Wada, S. (1990 b), *J. Mater. Sci. Lett. 9*, 22.

Tsai, S. W., Wu, E. M. (1971), *J. Comp. Materials 5*, 58.

Urquhart, A. W. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 144*, 75–82.

Wright, J. K., Thomson, R. M., Evans, J. R. G. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 149.

一般阅读资料

Brunsell, A. R. (Ed.) (1988), *Fibre Reinforcements for Composite Materials*. Amsterdam: Elsevier.

Chou, T.-W. (1992), *Microstructural Design of Fibre Composites*. Cambridge: Cambridge University Press.

Kelly, A. (Ed.) (1989), *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. Oxford: Pergamon Press.

Kelly, A., Macmillan, N. H. (Eds.) (1986), *Strong Solids*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.

2　纤维和晶须

Azar Parvizi-Majidi
Department of Mechanical Engineering and Materials Science Program,
University of Delaware, Newark, Delaware, U. S. A.
(张小农　译)

目　录

符号与缩语表

a_0	原子面的平衡间距
C_{11}, C_{33}, C_{44}	弹性常数
E	杨氏模量
L	纤维长度
L	标距
L_a	层片微晶的宽度(平行于纤维轴)
L_c	层片微晶的高度(垂直于纤维轴)
m	形状参数[韦布尔(Weibull)模数]
p	断裂概率密度函数
$P(\sigma)$	累加断裂概率
R_0	环的半径(测试程序)
V	纤维体积
ε	成束效率
γ	表面能(每单位面积)

γ_S^P, γ_S^P	表面能的极性组分、色散组分
Γ	γ 函数
σ	应力,平均纤维强度
$\sigma_0, \sigma_{01}, \sigma_{02}$	标尺参数
σ_{fu}	纤维强度
σ_{max}	材料的理论强度
σ_u, σ_L	强度的上下极限
BET	Brunauer-Emmett-Teller 方程
CG	陶瓷等级
CMC	陶瓷基复合材料
CVD	化学气相沉积
DMPS	二甲基硅烷
FT-IRRS	傅里叶变换红外反射谱
HPZ	氢化聚硅氮烷
HVR	高体积电阻
IMC	金属间化合物基复合材料
LVR	低体积电阻
MMC	金属基复合材料
PA	聚酰氨
PAN	聚丙烯腈
PBA	聚苯酰胺
PBBI	聚苯并咪唑
PBBO	聚对亚苯基苯并双噁唑
PBZT	聚对亚苯基苯并双噻唑
PCS	聚碳硅烷
PET	聚对苯二甲酸丁二酯
PPTA	聚对苯二甲酰对苯二胺
STEM	扫描透射电子显微镜
STM	扫描隧道显微镜
TC	螺旋层碳
TEM	透射电子显微镜
UV	超高压
VLS	气-液-固工艺

• p. 29 •

2.1 总　　序

20世纪30年代玻璃纤维的引入和聚酯树脂的发展，迅速开创了工程材料的一个新时代，即人造复合材料时代。由于高聚物基复合材料的性能优点变得明显，对高模量纤维的要求也增加了，导致硼、碳、芳纶和其它高性能有机增强体的发展。今天，多种多样的商用碳纤维和高模量有机纤维事实上已满足了高聚物基复合材料对增强体的几乎所有要求。

随着高聚物复合材料牢固地确立起来，约在10年前，人造增强材料开始了扩展，即其应用范围扩展到高温的第二个发展阶段，如飞机和汽车的发动机所需的温度。为此目的，大量的研究致力于发展金属基(MMC)、陶瓷基(CMC)和金属间化合物基(IMC)复合材料。这些复合材料用的增强体不仅必须具有高强度和高模量，而且必须具有极好的化学和热机械稳定性，以耐受生产和使用中可能大于1500℃的高温。基于这些标准，硅基非氧化物和铝基氧化物纤维已被认为是高温复合材料最适宜的增强体(DiCarlo，1991)。然而，尽管在过去10—15年对以上两个系统的许多纤维有主要的发展和商业介绍，但至今它们仍不是能在高于1100—1200℃的温度连续暴露而不大幅度降低性能的纤维。因此，研究真正的高温纤维依然是高度活跃的研究领域。

本章介绍用于高聚物和高温基体的增强体，包括纤维和晶须。纤维的定义是长度大于100μm且长径比大于10的丝状材料(Katz 和 Brandmair，1987)，它们可能是非晶态、多晶或单晶。而晶须通常是直径小于1μm、长径比约为10的细长单晶粒子。晶须非常小的尺寸和单晶性质使它们具有很高的结构和化学完整性，这使其具有非常高的强度、弹性模量和断裂伸长。由于晶须低的长径比，它不像连续纤维作为增强体那样有效。虽然如此，晶须仍可找到很多用途，特别是用于金属和陶瓷基复合材料中，如可提高它们的耐磨性。

本章说明的重点主要放在商业应用的增强体上，但也努力覆盖那些还没有达到商业应用的最新进展。

2.2　纤维力学性能的评价

2.2.1　引言

• p. 30 •

由于纤维直径细小，测试单根纤维甚至纤维束都有很多困难。由于刚性的纤维是脆性材料且强度极大地依赖于已存在的缺陷，所以测定纤维强度很复杂。因为随纤维表面积或体积的增加，遇到决定寿命的缺陷的可能性就增加了(取决于表面或体积缺陷是否控制强度)，所以，有较大标距或较大直径的纤维会在较低的应力值下断裂。因此，纤维强度不是一个单值性能而是一个统计变量。通常用韦布尔(Weibull，1951)模型来描述纤维强度的统计分布。Coleman(1958)说明韦布尔分布不仅能用于单根纤维的强度，而且也能用于纤维束的强度。Kelly 和 MacMillan(1986)以及 Chou(1992)详细描述了韦布尔统计用作单根纤维和纤维束的强度分析的实验过程。

2.2.2 单根纤维的强度

韦布尔分布是根据最弱连接理论的，它认为最严重的裂纹的断裂导致整个材料的灾难性断裂。这个模型假定裂纹均匀分布在整个材料中，这样沿着一根纤维的强度分布与其它各根纤维的相同，而且断裂是完全脆性的，因此，与时间和环境无关(van der Zwaag，1989)。

累加断裂概率 $P(\sigma)$，即大量纤维中在等于或低于应力 σ 下断裂的纤维分数为

$$P(\sigma) = 1 - \exp[-VN(\sigma)] \tag{2-1}$$

式中，V 是纤维体积，$N(\sigma)$是一个未知的函数。韦布尔为它假定了一个经验形式为

$$N(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m \tag{2-2}$$

现在，累加断裂概率函数是

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-V\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right], \quad \sigma > \sigma_u \tag{2-3}$$

如果假定纤维都有相同的直径，这样能由纤维长度 L 代替上式中的 V

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-L\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right] \tag{2-4}$$

在以上式子中，σ_u 是一个定位参数，表示应力低于它时 $P(\sigma)=0$，σ_0 是一个标尺参数，其尺度为强度乘以(长度)$^{1/m}$，而 m 是一个形状参数，通常称之为韦布尔模数。对多数情况，σ_0 为 0，这样方程(2-4)变为

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \tag{2-5}$$

van der Zwaag(1989)讨论了韦布尔参数与材料性能的关系，并指出韦布尔模数不是一种材料的性能，但反映了材料中缺陷数量的情况。

求方程(2-5)的微分得到断裂概率密度函数

$$p(\sigma) = \frac{mL}{\sigma_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m-1}\exp\left[-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \tag{2-6}$$

平均纤维强度从 $p(\sigma)$ 中求得

$$\bar{\sigma} = \int_0^\infty \sigma p(\sigma)\mathrm{d}\sigma = \frac{\sigma_0}{L^{1/m}}\Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \tag{2-7}$$

式中，Γ 是 γ 函数。Manders 和 Chou(1983)指出可从 log(平均强度)与 log(纤维长度)的图中(其斜率为$-1/m$)得到韦布尔模数。

• p. 31 •

为实验分析纤维强度，方程(2-5)通常表达为以下形式：

$$\ln\{-\ln[1 - P(\sigma)]\} - \ln L = m\ln(\sigma) - m\ln(\sigma_0) \tag{2-8}$$

式中，$1-P(\sigma)$表示幸存的概率。因此，以 $\ln\{-\ln[1-P(\sigma)]\}$对 $\ln(\sigma)$作图是一条斜率为 m 的直线。图 2-1 和 2-2 示出了各种 m 值的方程式(2-6)和(2-8)的图。可见，韦布尔模数越高，强度分布越窄，并且强度分布的形状只取决于 m。韦布尔分布的一个有用特征是各种标距测得的强度可画在同一曲线上。表 2-1 给出了一系列纤维的韦布尔模数。图 2-3 示出了各种标距的热处理 Nicalon SiC 纤维在韦布尔概率图中的强度分布。

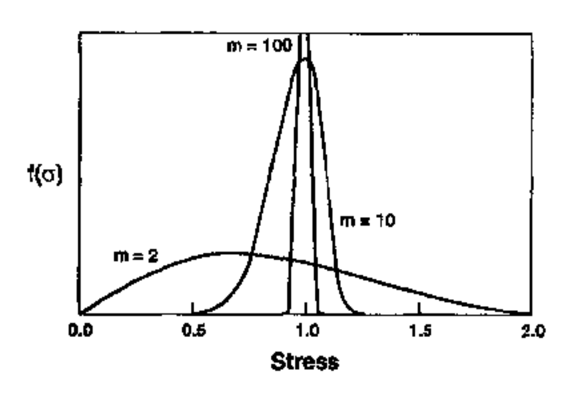


图 2-1 不同韦布尔模数值的韦布尔概率密度函数图(引自 van der Zwaag,1989)

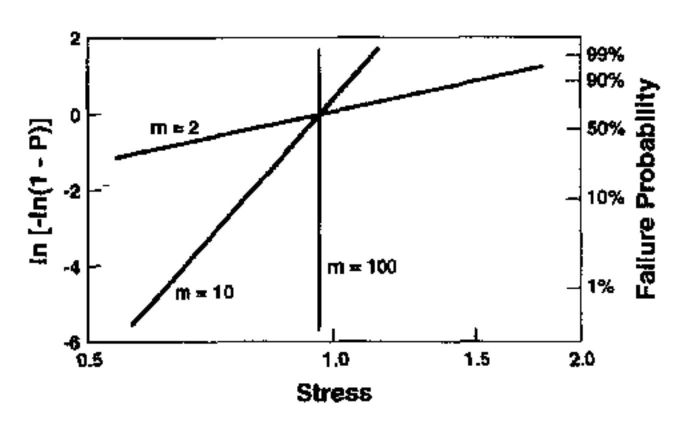


图 2-2 不同韦布尔模数值的方程(2-8)图(引自 van der Zwaag,1989)

表 2-1 不同增强纤维和晶须的韦布尔形状参数

纤 维	标距(mm)	韦布尔模数,m	参考文献
Nicalon SiC	2	8	Warren 和 Andersson,1980
	10	5.5	Andersson 和 Warren,1981
	10-220	2.2—3.6	Bunsell 等,1988
	10—175[a]	2.9—3.1	Wu 和 Netravali,1992
SCS-6(CVD-SiC)	40	10—16	Le Petitcorps 等,1988
Ⅰ型碳纤维	0.5—50	5.0—8.1	Hitchon 和 Phillips,1979
Ⅱ型碳纤维	0.5—50	3.8—8.0	Hitchon 和 Phillips,1979
硼(W 芯)[b] 纤维	40	~7	Le Petitcorps 等,1988
硼(W 芯)[c] 纤维	40	~19	Le Petitcorps 等,1988
Kevlar 49[d] 纤维	—	~9	Wagner 等,1984
FP 纤维	—	6.5	Nunes,1983
SiC 晶须	—	1.77	Petrovic 等,1985

[a]热处理; [b]140μm,无涂层; [c]140μm,厚 B_4C 涂层; [d]纤维纱。

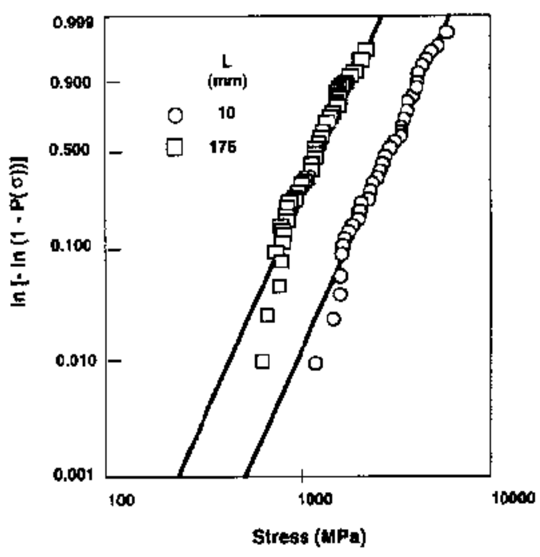


图 2-3 热处理 Nicalon SiC 纤维的韦布尔图（引自 Wu 和 Netravali，1992）

韦布尔模型预计的 log(平均强度)与 log(长度)的直线关系并不总是符合实验数据，在短纤维长度上常报道斜率上的改变(例如 Goda 和 Fukunaga，1986；Hitchon 和 Philips，1979；Warren 和 Andersson，1980)。这很麻烦，因为外推韦布尔图到短纤维长度轴上以获得纤维强度时，它会导致错误的数据。为预计复合材料强度，要求外推强度到临界纤维长度(通常为 0.1－0.2mm)。斜率上的变化意味着控制强度的裂纹形式上的改变。为克服此极限，方程(2-2)中的函数 $N(\sigma)$ 自 Kies (1958)修改并进而由 Phani(1987，1988a，1988b)改进。在 Phani 的改进中给出 $N(\sigma)$ 形式：

$$N(\sigma)=\left(\frac{\sigma-\sigma_L}{\sigma_{01}}\right)^{m_1}\Big/\left(\frac{\sigma_u-\sigma}{\sigma_{02}}\right)^{m_2} \tag{2-9}$$

• p. 32 •

式中，σ_u 和 σ_L 分别是强度的上限和下限，σ_{01} 和 σ_{02} 是标尺参数，m_1 和 m_2 是形状参数。这样方程(2-8)具有以下形式：

$$\ln\{-\ln[1-P(\sigma)]\}-\ln L=m_1\ln\left(\frac{\sigma-\sigma_L}{\sigma_{01}}\right)-m_2\ln\left(\frac{\sigma_u-\sigma}{\sigma_{02}}\right) \tag{2-10}$$

强度分布的以上形式预计 log(平均强度)-log(长度)的曲线的斜率将随标距增加而增加。玻璃、碳、碳化硅和氧化铝纤维中的 Phani 改进韦布尔参数列于表 2-2 中。

表 2-2 一些纤维的改进韦布尔分布参数值(Phani，1987，1988a，b)

纤 维	标距 (mm)	σ_U (GPa)	σ_L (GPa)	σ_{01} (GPa)	σ_{02} (GPa)	m_1	m_2
E-玻璃	15－120	6.0	0.32	0.55	2.07	1.13	5.30
S-994 玻璃	0.25－60	6.07	0.55	0.28	4.48	1.29	5.98
Nicalon SiC	10	16.0	0	2.0	1.5	2.88	1.66
FP(Al_2O_3)纤维	254	3.0	0	0.2	1.2	0.05	6.19
Ⅰ型碳纤维	50	9.9	1.0	2.4	3.0	0.41	12.18
Ⅱ型碳纤维	50	10.15	1.0	2.3	5.0	1.41	13.07

• p. 33 •

2.2.3 纤维束的强度

Colemn(1958)使用韦布尔统计计算了含 N 根纤维($N>100$)的散开的纤维束的强度分布。假定束中所有纤维都有相同的直径和长度，束的长度等于纤维长度，并且束中各根纤维间没有相互作用，那么可从单根纤维的统计参数中获得束丝承受的最大应力为下式：

$$(\sigma_{max})_{束} = \sigma_0 L^{-1/m}(em)^{-1/m} \quad (2\text{-}11)$$

式中，e 是自然对数的底数。成束效率 ε 为 σ_{max} 与相同长度纤维的平均强度的比值。ε 可定义为(van der Zwaag，1989)

$$\varepsilon = (em)^{-1/m}/\Gamma(1 + 1/m) \quad (2\text{-}12)$$

方程式(2-12)说明 ε 仅是韦布尔模数的函数，而与束的长度无关。ε 总是小于 1(除非纤维可单独测定强度)，表明束的强度总是小于单根纤维的平均强度。

2.2.4 纤维的测量

多数复合材料的应用中需要纤维的强度、断裂应变、弹性模量、泊松比、热膨胀系数、热导和电导以及直径或横断面积等信息。在高温应用的陶瓷增强体中，也需要知道纤维的热稳定性和蠕变性能。通过测量或表征单根纤维来确定这些性能并不是很容易的工作，因此，当你发现纤维性能的评价常常是间接地从单向复合材料中得到的，这并不令人吃惊。然而，直接检测纤维性能的需要已导致各种测量技术的发展。Hughes(1988)发表了一篇很有用的测量观点和技术的综述。

纤维的拉伸强度、断裂应变和弹性模量通常从单根纤维拉伸测量中获得。拉伸测量中的问题包括样品夹持方法、纤维排布和应变测量。不合适的夹持或纤维错排会导致纤维过早断裂，从而使测量性能偏低。为保护纤维端部免于夹持破坏，常用树脂或其它合适的粘结剂把它们夹心粘接在纸框中。所用的测量仪器必须是刚性的以及具有很好的同心度，并能提供小载荷能力。从断头位移中确定纤维延伸率可能因纤维在夹头中滑动而包含较大的误差。测量纤维位移的最好方法是使用非接触技术，如使用光或激光伸长计和原位光学显微镜。Kent 和 Vary(1992)使用了扫描激光声学显微镜来测量纤维应变。

有优先位向的纤维，如碳纤维，在轴向和横向上有不同的性能。这种各向异性增加了需要测量的性能数量，产生了新的测量困难。Krucinska 和 Stypka(1991)使用激光衍射图谱技术测量了单根碳纤维的轴向泊松比。在这些测量中，碳纤维的各向异性引起在横截面上的不同横向收缩，这迫使收缩测量沿很多方向进行。

• p. 34 •

弯曲测量因为简单而常被用作评价纤维强度和断裂应变。但是，弯曲测量得到的性能可能与拉伸测量得到的显著不同，因为弯曲测量中有应力分布不匀以及表面和体缺陷的影响。纤维弯曲测量是简单的绕圈或打结的自由弯曲(Kumar 等，1986)或把纤维压进一具有已知直径心轴的软弹性基座中(Hilig，1987；Siemars 等，1988)。后者尤其适于测量短纤维或晶须。

陶瓷纤维热机械稳定性的高温测量是艰巨的课题。新的弯曲应力弛豫测量已被发展来测量单纤维蠕变性能(Morscher 和 DiCarlo，1991)。在此测量中，纤维被弯为半径 R_0 的圈，然后经受特定的温度、环境和时间。这个圈随后冷到室温并在某一点断开。蠕变导致应力弛豫是由此圈在热机械处理前后的半径及断圈的曲率半径决定的。

2.3 玻璃纤维

2.3.1 引言

古代的玻璃工人知道如何将玻璃拉为细直径的棒以作装饰用。但为工程应用而发展

玻璃纤维的时间则可追溯到1930年左右，当时Owens-Illinois玻璃公司引进了一个生产玻璃纤维的新工艺。很快，Owens-Illinois和Corning Glass Works(现在是Corning Inc.)达成了一个联合研究计划，在Purdue大学发展大量生产玻璃纤维的技术。这种努力导致了1938年Owens-Corning玻璃纤维公司的形成和玻璃纤维的商业化生产。1935年聚酯树脂的发展及40年代的世界性运动为增强塑料的发展提供了驱动力并标志着一个技术的诞生，它在范围和规模上都以令人吃惊的速度生长。Gupta(1988)和Dockum(1987)作了玻璃纤维的历史发展及其工艺、性能、生产和产品形式的综述。

玻璃纤维的极高强度、低热膨胀系数和低成本使其成为树脂基体的优秀增强体，可用于中等刚度就能满足的应用中。玻璃纤维有一非晶态三维网络-Si—O—作为其基本结构的骨架。这样它们是各向同性的，在轴向和横向有相同的弹性模量。二氧化硅(SiO_2)具有优异的温度性能，是最理想的形成玻璃的氧化物，但它极高的粘性和熔点温度使它不易于变形为纤维形式。所以，为简化工艺和获得渴望的性能，玻璃纤维材料中引入了一系列其它氧化物，如Al_2O_3可提高机械和化学性能；B_2O_3可降低液态温度，防止生产中由玻璃态转化为结晶态，并增加电阻；氧化碱(Na_2O,K_2O,或Li_2O)可提高流动性和降低熔点温度；而ZrO_2可提高抗碱溶性。

• p. 35 •

Lowenstein(1973)描述了玻璃纤维的生产。纤维以高速($\approx 2\times10^{-3}$cm • s^{-1})从熔体通过盛熔融玻璃的铂容器底部的孔中拉出。玻璃纤维常常以同时拉出每股204根单丝的形式进行生产。纤维直径范围从5—20μm，多数纤维平均为约12μm。多股同时绕成粗纱，并最终形成连续粗纱、编织粗纱、切短的粗纱(或切短的股)或切短的毡。曾用单位旦尼尔(denier)[1]来描述纺织纤维单位长度的线性密度(纤维长9000m、重1g为1 denier)，而玻璃纤维股用特克斯(tex)表示(1000m股重1g为1 tex)。

在拉出的时候，每个纤维丝的表面应有一个叫做“油剂”的表面涂层，以保护它们免于磨损和处理期间的表面退化。Lowenstein(1973)已详细地用公式表示了几个这类油剂。另外，“偶联剂”如硅烷、钛酸盐、或铬化合物也常用到纤维表面，以改善与树脂基体的浸润性和粘结性。市场上可以买到一系列不同成分和性能的玻璃纤维，表2-3按字母顺序列出了它们的成分范围，生产者根据其独特的特征来区分玻璃纤维的每一种形式。表2-4给出了单丝的性能，这可能不同于纤维束。例如，束丝比单丝纤维具有较低的强度。这些差异与纤维强度的统计分布有关(2.2节)。

• p. 36 •

“A”玻璃是苏打-石灰玻璃，与用于窗户和瓶子的玻璃相似，它不抗水侵蚀。“C”玻璃是苏打-石灰-硼硅物玻璃，具有极好的抗酸性。“D”玻璃是一种低密度玻璃，具有好的电性能，但是不抗水侵蚀。“E”玻璃是钙-铝-硼硅物玻璃，综合性能好，适于广泛使用。“E-CR”玻璃是改进的“E”玻璃，有更好的抗酸、碱性。“M”玻璃比E玻璃有更高的模量，但强度相同。“S”玻璃是镁-铝-硅化物玻璃，比E玻璃的强度和刚度更高，也有更好的高温强度保持力和超高的抗腐蚀性(尤其是在强碱溶体中)。“Z”或“AR”玻璃是一种抗碱玻璃，专门发展以用在波特兰(Portland)水泥中。

---

1) 1 denier = 0.111112×10^{-6}kg/m，下同。——译者注

表 2-3 商业玻璃纤维的字母牌号和成分(Gupta,1988,Dockum,1987)

牌号	成分(%)						
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	其它
A(碱)	72	0.6 1.5		10	14.2	2.5	0.7%SO_3
C(化学耐久性)	65	4	6	14	8	3	
D(低介电常数)	74	0.3	22	0.5	1.0		0.5%LiO_2
E(低电导性)	52-56	12-16	5-13	16-25	0-2	0-6	0%-1.5%TiO_2
E-CR	58-63	10-13	1.0-2.5	21-23	0-1.2	—	1%-2.5%TiO_2,0%-3.5%ZnO
M(高模量)	53.7		-	12.9		9.0	2.0%ZrO_2,8%BeO 8%TiO_2,3%CeO_2
S(高强度)	65	25	—	—	—	10	
Z 或 AR(高锆或抗碱玻璃)[a]	71	1	—	—	11	—	16%ZrO_2,2%TiO_2

[a] Cem FIL。

表 2-4 商业玻璃纤维增强体的性能

纤维形式	直径	比重	热膨胀系数($\times10^{-6}$°C^{-1})	杨氏模量(GPa)	拉伸强度(GPa)	断裂应变	泊松比	软化温度
E	12	~2.54	~5.0	72.4-76	3.6	~2%	0.21	845
AR	12	2.68	7.5	70-80	3.6	~2%	0.22	-
M	12	2.89	5.7	110	3.5	—	-	-
S	12	~2.48	2.9~5.0	~86	4.6	-	-	968

2.3.2 E-玻璃纤维

E-玻璃纤维最早是用来做电子绝缘带的,是最普遍用作增强树脂的玻璃纤维。它是一种钙-铝-硼硅物玻璃,总的碱含量($Na_2O+K_2O+Li_2O$)小于 2%,低碱含量确保了其抗腐蚀性和高电阻。

纤维性能不仅受成分,也受工艺条件和纤维尺寸的影响。Murgatroyd(1944),Weyl 和 Marboe(1964)的研究表明玻璃纤维的杨氏模量和剪切模量都随纤维直径增加而显著增加。温度和湿度增加,玻璃纤维的强度急剧下降(Konnert 和 D'Antonio,1980)。Burgman 和 Hunia(1970)报告了强度随湿度增加而线性下降。

E-玻璃的主要缺陷是其在酸、碱介质中较低的抗化学腐蚀性。对碱腐蚀的敏感性限制了 E-玻璃在水泥基体中的使用。Otto(1959)和 Budd(1961a,b)把 E-玻璃在碱介质中的强度和直径的快速损失归因于玻璃网络中的—Si—O—键被 OH^- 离子打断,引起表面坑坑凹凹的破坏

$$-Si-O-Si-+OH^- \rightarrow -Si-OH+-Si-O^- \quad (2\text{-}13)$$

2.3.3 AR-玻璃纤维

E-玻璃纤维的低抗碱性导致了 Majumdar 和同事们(Majumdar 和 Ryder,1968;

Majumdar,1970)发展抗碱(AR)玻璃纤维,主要用于水泥。Majumdar(1985)给出了AR-玻璃纤维的发展和性能的全面描述。AR 玻璃纤维含～16%ZrO_2(因此可用牌号"Z"),它比—Si—O—键有更好的抗OH^-侵蚀性。在深入的研究比常用的玻璃更耐温的含锆玻璃的纤维成型后,AR-玻璃纤维的第一个商业产品是 1971 年 F breglas 有限公司制造的,它是英国 Pilkington 兄弟有限公司的一个子公司。这种纤维是专门为增强水泥而设计的,在市场中的商品名为 CemFIL 玻璃纤维。Proctor 和 Yale(1980)作了 CemFIL 纤维及其产品的综合性能描述。由于 CemFIL 纤维的引入,AR 玻璃纤维的其它变种也被一些玻璃纤维生产商包括 Owens-Corning 玻璃纤维公司(见 Wolf,1974)和日本的 Kanebo 有限公司(1978)发展并商品化。

图 2-4 描述了 AR 玻璃纤维的超高抗碱性,图中示出了纤维暴露于波特兰水泥提取物溶液中不同时间后的强度。对 AR-玻璃纤维增强水泥的长时间老化研究表明在水中老化的复合材料比自然老化中的纤维衰减严重得多(图 2-5)。

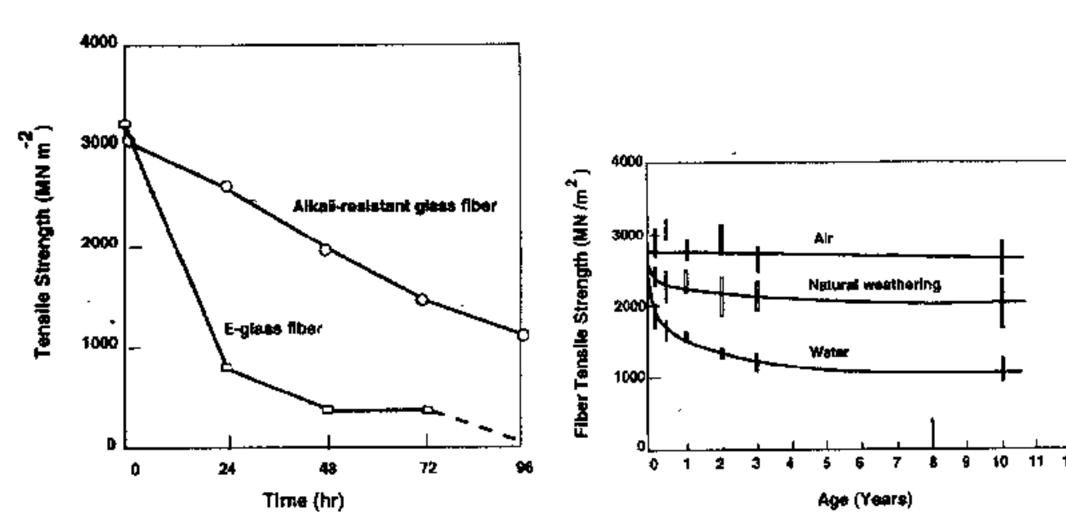


图 2-4　AR-和 E 玻璃纤维在波特兰水泥提取物溶体中暴露不同时间后的强度损失(引自 Majumdar 和 Ryder,1970)

图 2-5　AR-玻璃纤维增强水泥在不同环境中老化后的纤维衰减(引自 West 和 Majunder,1982)

尽管玻璃纤维便宜并容易生产,它们的低模量和低温度性能(低于 ~300 C)却妨碍了它们在先进的高性能复合材料中的使用。人们作了很多努力以改善玻璃纤维的经济性和获得更高的杨氏模量与温度性能。

• p. 38 •

2.3.4　氧氮化合物玻璃纤维

在普通的氧化物玻璃结构中用氮代替氧可得到极强键结合的玻璃(Jack,1978;Loehman,1979,1980,1983;Drew,1981)。氮能形成更多的原子键和横向连接,从而提供结合更紧的玻璃网络。所以,氧氮玻璃比传统的氧化物玻璃有更高的弹性模量、拉伸强度、硬度和抗腐蚀性。

认识到氧氮化合物作为复合材料增强体的潜力,Messier 及其同事们(Messier,1985;Messier 等,1989;Gleisner 等,1989)通过在氮气氛中从熔体拉丝的方法制备了各种成分的

连续氧氮化合物玻璃纤维(图 2-6),能拉出直径小到 10μm 的纤维,其化学和物理性能与大块的氧氮化合物玻璃相同。Y—Si—Al—O—N 系的纤维提供了优异的高弹性模量,达到 140—185GPa 的范围,超过氧化物玻璃纤维的 2 倍,并且显微硬度达到 10.4GPa。但是,这些玻璃有相对高的密度(3.6—3.0g/cm^3)。低密度的 M—Si—Al—O—N 系纤维(2.6—3.0g/cm^3)也成功地制造出来,其中 M 代表 Mg,Li,Ca 或 Zr。

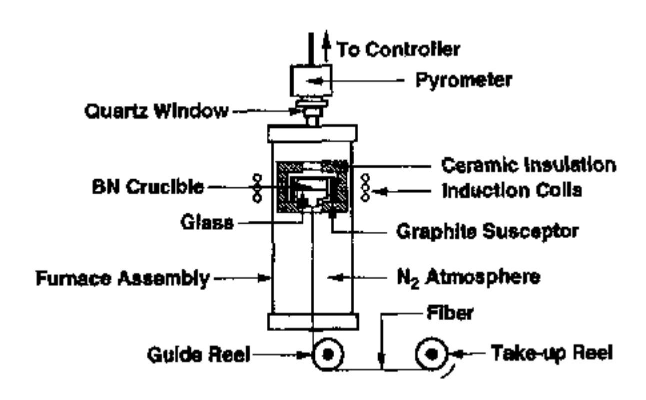


图 2-6　用于制造氧氮玻璃纤维的熔体拉丝装置示意图

2.4　硼　纤　维

2.4.1　引言

硼具有高强度和刚度、低密度,这使它成为一种颇有吸引力的增强体材料。硼丝的强度赶得上玻璃纤维,而它的杨氏模量与高模量碳纤维相当。硼纤维已用于增强树脂和金属(特别是铝)基体,应用范围从军用飞机构件和太空飞船到体育用品等要求高刚度和低密度的场所。在 60 年代和 70 年代期间,硼丝因其高刚度和低密度而被认为是航天应用的选用丝,但是,最近数年很多早期的关注已消失,这一方面是由于硼的高成本和反应性,另一方面是由于已经发展了更廉价的高模量增强体。Tsirlin(1985),Wawner(1988)和 Galasso(1989)作了硼纤维的发展历史及其工艺、结构和性能的回顾。

1911 年,Weintraub(1911)最先描述了硼卤化合物用氢还原在热丝基芯表面上沉积成硼丝。Talley(1959)在 Texaco Experiments 公司使用化学气相沉积工艺首次生产了作为增强体的硼单丝。从那以后,纤维的生产和性能有了相当大的改进,强度至少增加了 1 倍,价格下降到 1/10 以下。尽管价格显著降低了,但因原材料成本和工艺成本,硼纤维的价格仍很高,这妨碍了它们的广泛使用。

·p. 39·

目前,硼纤维(B/W 纤维)的商业生产中使用的制造方法基本上与 Talley 最初发明的工艺相似。硼的卤化物 BCl_3 与氢发生气相反应,硼沉积在加热的钨丝基芯上,钨丝直径约为 12μm:

$$BCl_3(g) + 3/2H_2(g) \rightarrow B(s) + 3HCl(g) \qquad (2\text{-}14)$$

钨丝连续地拉过垂直或水平构造的反应炉中(图 2-7)。丝通过放置在反应器两端的汞封。汞封的作用像电极一样用电流通过电阻加热钨丝。钨基芯的表面被加热变得清洁并在氢气中变得白炽。沉积反应期间,基芯维持在 1300℃左右的温度。更高的沉积温度可增加沉

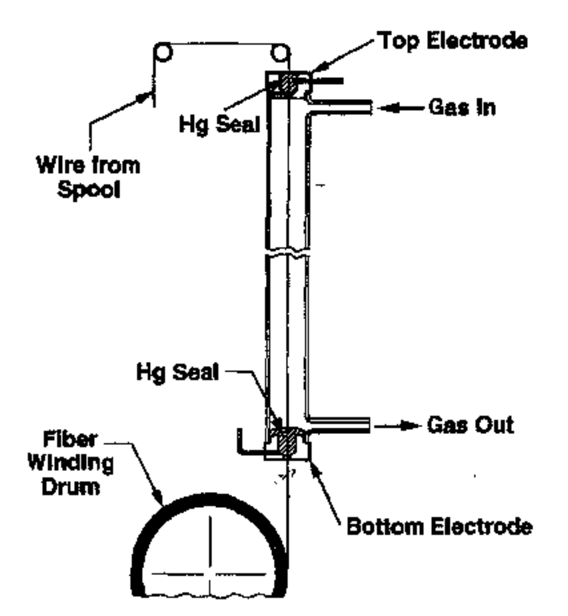


图 2-7　硼纤维制造工艺示意图(引自 Galasso,1989)　· p. 40 ·

积速度,但因晶体微结构的变化而降低强度。

生产的 B/W 纤维的直径范围为 35—125μm,表 2-5 列出了直径 100μm 的 B/W 纤维的性能。

表 2-5　直径 100μm 的 B/W 纤维的性能

性　能	大　小
密度(g/cm³)	2.6
拉伸强度(GPa)	3.1—4.1
泊松比	0.21
杨氏模量(GPa)	420
剪切模量	165—179
热膨胀系数(℃⁻¹)	$(4.68-5.0)\times10^{-6}$

2.4.2　硼纤维的结构

硼有很多的晶体变化(Hoard 和 Newkirk,1960)。三种稳定的形态是α-六面体、β-六面体和正方晶体。所有这些形态中的晶胞结构的基本元素被认为是一组 12 个原子形成的二十面体,如图 2-8(Tsirlin,1985;Bhardwaj 和 Krawitz,1983;Wawner 和 Lewis,1966)。β-六面体形态比其它两种结构更复杂,在 1200℃以上的温度出现,它已被确定为化学气相沉积纤维中主要晶型。在 1300℃以下温度生产的硼纤维具有高拉伸强度的特征,并且微结构被许多方式确定为非晶态(Tally 等,1960;Gallaso 等,1967)或微晶(Gillespie,1966;Otte 和 Lipsitt,1966;Lindquist 等,1968)。Wawner 和 Lewis(1966)从 X 射线衍射峰测量到晶体大小近似于 2nm。Lindquist 等(1968)和 Bhardwaj,Krawitz(1983)也报道了相似的晶体大小。在 1350—1400℃以上温度沉积的纤维是β-六面体结构的晶体。Gallaso 等(1966)认为高温沉积生成的结构在沉积的早期是非晶态的,但在后期变成了晶体。晶态硼纤维比那些低温生产的非晶结构至少弱化了 50%。根据工艺条件,可以形成以上三种提到的结构之外的别的晶态结构,也可能从一种结构形式转化为另一种形式(Naslain,1972)。

在钨芯上沉积的硼纤维具有节状、像玉米棒的外形特征(图 2-9)。卵形的节大小为 3—7μm、高 1—3μm,并形成 0.25—0.75μm 深的节间沟(Tsirlin,1985)。节在钨芯表面形核,然后以圆锥形向外生长。这给了纤维具有节间沟的粗糙表面,其作用就像表面缺陷,降低了纤维强度。Galasso(1969),Vega-Boggio 和 Vingsbo(1977a),Wawner(1967)及 Carlsson(1979)把硼的圆锥形生长特点归因于硼节在沿钨芯表面的轴向隆起物上优先成核。

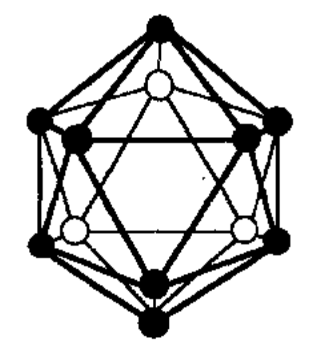


图 2-8　硼原子形成的一个二十面体(引自 Vega-Boggio 和 Schweitz,1977)

· p. 41 ·

在沉积期间,钨丝与硼互相作用并几乎全部转化为各种

硼化物，包括 WB，W_2B_5 和 WB_4（Wawner，1967）。当钨几乎被用作硼纤维商业产品中唯一核心材料时，它的高成本、高密度（$\rho=19g/cm^3$）和与硼的反应性促使人们考虑把其它材料用作基芯。直径约 33μm 的碳丝被认为是代替钨的一个好候选者（Mehalso 和 Diefendorf，1972；DeBolt等，1972a，b）。碳不仅与硼不反应，而且比钨更轻（$\rho=1.8g/cm^3$）、更便宜。沉积在碳芯上的硼丝具有相对光滑的表面特征以及因碳与硼缺少反应形成的芯与硼覆盖物之间的较弱结合（DeBolt 等，1972a，b）。沉积在碳芯上的纤维没有节状表面，这为 B/W 纤维的节状生长特征是由于钨芯的作用提供了进一步的支持。人们注意到在更低温度生产的硼纤维在沉积期间有相当的伸长（Tally，1959；Mehalso 和 Diefendorf，1972；Wawner 等，1980；Eason 等，1980）。这种现象以及碳芯与硼覆盖物之间的热膨胀不匹配，导致芯中拉伸残余应力的发展，它可大到足以引起碳的周期性断裂，并在电流必须通过硼的地方形成热点。这可通过在碳基底上预涂 1－2μm 厚的热解碳（Basche 等，1972，1975）来克服。

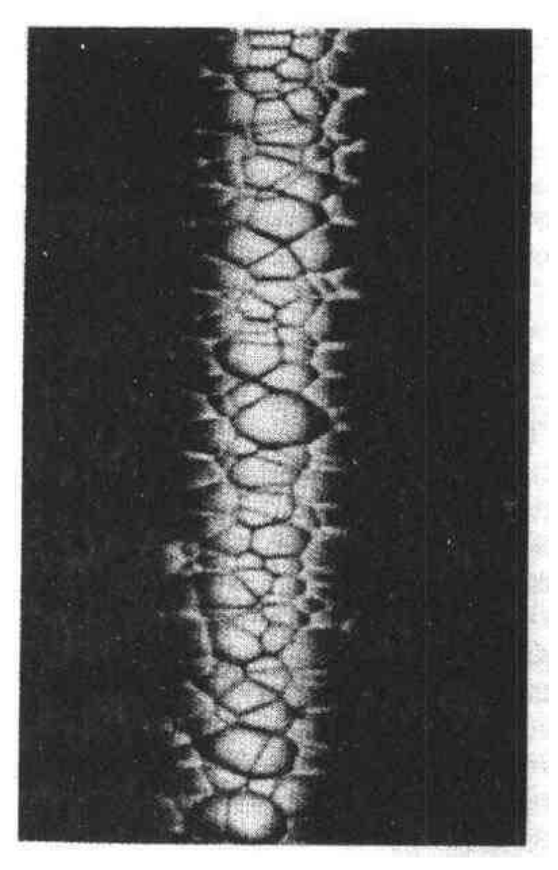


图 2-9　B/W 丝的节状结构（引自 Galasso，1989）

2.4.3　硼的伸长和残余应力

已经注意到硼在低于 1300℃的温度下沉积期间的延伸，此时它有微晶或"非晶"结构。曾提出过几种机制。Mehalso 和 Diefendorf（1972）提出一模型，认为硼原子从新沉积表面层扩散到内层的孔洞中从而引起体积膨胀和伸长。Wawner，Eason 及其同事们（Wawner等，1980；Eason 等，1980）认为伸长是由于沉积期间内层硼从自由原子排列到 12 个原子组合成二十面体单元的连续转变引起的。

· p. 42 ·

硼的伸长、生长应力和芯材料与外层硼的热膨胀不匹配的综合效果会导致纤维中显著的残余应力发展，这在纤维强度中起重要作用（Faughman，1974；Behrendt，1977，1978，1980）。残余应力的量级和分布取决于所用基芯的形式，图 2-10 示出了 B/W 和 B/C 纤维中的轴向残余应力分布。在 B/W 纤维中，硼扩散至芯和钨芯转变为硼化物都伴随着相当大的体积膨胀，这使芯处于压缩状态（Vega-Boggio 和 Vingsbo，1976a）。在此情况下，芯伸长大于硼层。芯部中径向应力也是压缩的，但在外层变为拉伸（图 2-11）。同时因在工艺结束时丝的淬火，在覆盖物的最外层区域，应力又变为压缩。另一方面，在 B/C 纤维中，因为碳不与硼反应，芯部受拉伸残余应力。正如以上提到的，为防止碳芯在残余拉伸应力下断

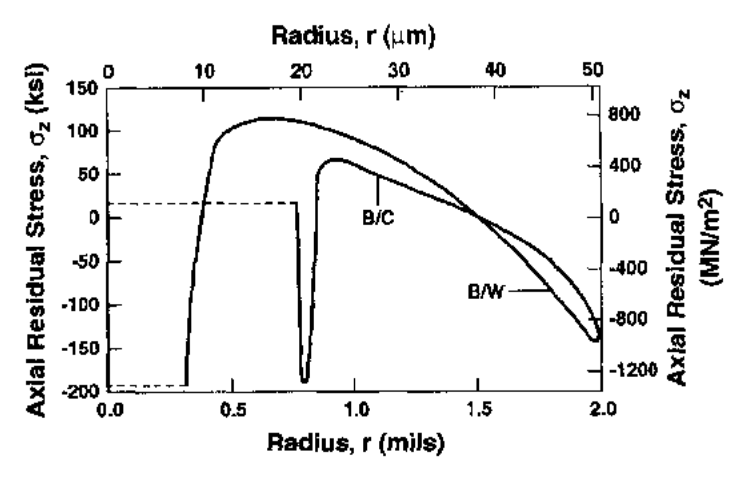


图 2-10 B/W 和 B/C 纤维中的轴向残余应力(引自 Behrenct,1978)

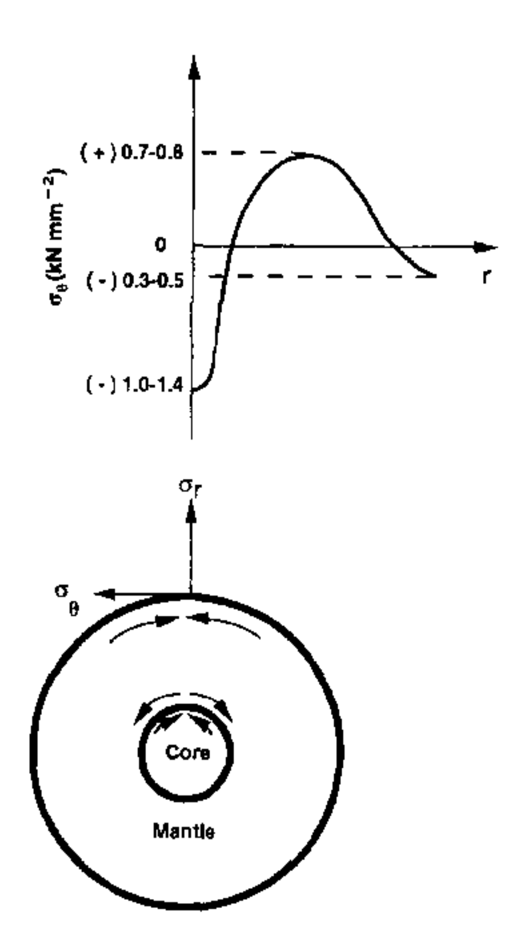


图 2-11 B/W 纤维中的径向残余应力
(引自 Vega-Boggio 和 Vingsbo,1977)

裂,碳基芯上涂一薄层的热解碳,其作用就像硼外层和碳芯之间的一个缓冲带。因为所沉积的硼有结构伸长,B/W 和 B/C 纤维在外层表面都具有压缩应力。

2.4.4 硼纤维中的结构缺陷

硼纤维很脆,故此它们的强度强烈地受缺陷控制(DeBolt,1982),所以,强度取决于丝的长度,并按韦布尔分布(2.2 节)随长度下降而增加。所报告的纤维强度通常是在 25mm 标距上测量的。造成 B/W 纤维强度离散的因素是表面缺陷(如节间沟)、界面孔洞、径向裂纹和残余应力。Vega-Boggio 和 Vingsbo(1976a、1976b)、Vega-Boggio 等(1976,1977)及 Carlsson 和 Lundstrom(1979)研究了这些缺陷对硼纤维的强度和断裂行为的作用。

Tsirlin(1985)研究了硼纤维的表面特征,确定了三种形式的形貌:小玉米节,对应于纤维强度范围 3.3—3.7GPa;大玉米节,纤维强度约 2.8GPa;棒状节,强度较低,约 1GPa。已证明为去掉表面沟槽和缺陷而采用的纤维化学抛光可使纤维强度显著增加(Wawner,1966)。一旦表面缺陷被腐蚀掉,内部缺陷就变成了控制强度的主要缺陷。外层硼的去掉也使残余应力重新分布,进而明显影响到强度。

• p. 43 •

在 B/W 纤维中,断裂常发源于紧靠芯部-覆盖物界面区域的硼孔洞(Vega-Boggio 和

Vingsbo,1977a),发现这些孔洞在横向是微米级,但在轴向要长得多(图 2-12)。Wawner (1967),Vega-Boggio 和 Vingsbo (1976a)把这些界面及其附近的孔洞归因于硼快速扩散到钨芯中和覆盖物中孔洞的缩合,即 Kirkendall 效应。但在后来的工作中,Vega-Boggio 和 Vingsbo(1976b)认为界面孔洞是由于硼从钨基芯表面的节状生长。他们坚持认为硼在平行轴向上紧密生长,尤其是围绕基芯表面深沟槽的硼节可以阻碍轴向扩展的孔洞。除了沉积期间形成的界面孔洞外,Eason 和 Wawner(1986)注意到加热纤维也会引起沿芯-壳界面的微孔洞的形成,并伴随相当大的纤维收缩。这种现象在 B/W 和 B/C 纤维中都观察到了,它导致纤维强度严重下降。DiCarlo 和 Wagner(1981)推测纤维收缩和微孔形成是因为硼原子的热激活而不是在二十面体的位置的硼原子从内层到节间边界的迁移,并在那里氧化和移去。原子向外扩散伴随着孔洞向里网状流动,这导致在芯/硼界面孔洞形成。基于此模型,DiCarlo(1979)通过让纤维化学抛光腐蚀掉 5－10μm 的表面,然后在低于 900℃作热机械处理,成功地将纤维强度从平均值约 3.5GPa 增加到约 5.5GPa。此途径去掉了表面缺陷,同时通过限制硼原子扩散到表面控制了孔洞的形成,因而产生了所希望的残余应力分布,即使能控制强度的芯部区域处于较大的压缩应力状态。

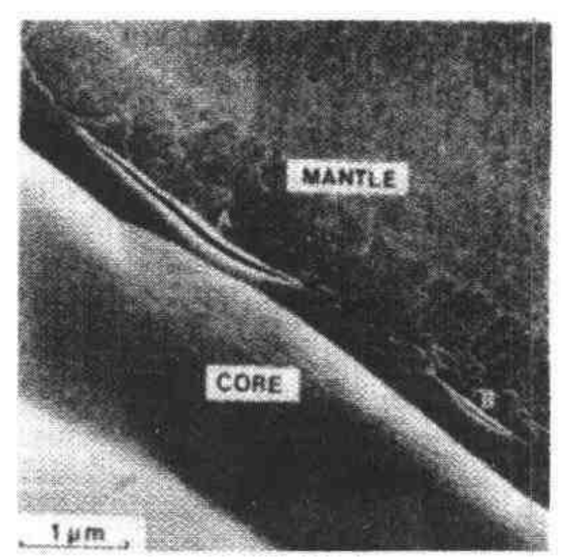


图 2-12　B/W 纤维中的界面孔洞(引自 Vega-Boggio 和 Vingsbo,1976)

由于图 2-11 所示的应力状态,B/W 纤维有时在覆盖物中出现径向裂纹(Vega-Boggio 和 Vingsbo,1977b)。这些裂纹从钨芯向外扩散到拉伸和压缩应力状态的转换区域,对纤维强度起重要作用。

· p. 44 ·

2.4.5　硼纤维的表面涂层

硼纤维因为硼的表面能高而很容易被基体材料所浸润,但是,高表面能的负效应是硼与多数金属基体强烈反应,包括铝、钛和镁。此反应层通常很脆,并在复合材料应变低于纤维断裂应变时就断裂了。然后,相间裂纹就像纤维表面的 V 形凹槽一样导致复合材料强度严重损失。OChiari 和 Murakami(1979)把纤维强度与反应区域厚度联系起来并得出结论,对于硼,一旦相间层超过 0.2－0.5μm 的临界厚度,强度就下降。加上它与金属的反应性,在 500℃以上硼氧化合物将出现。

因而现已发展几种形式的涂层以避免硼纤维被氧化和界面反应。这包括:氮化硼、碳化硅和碳化硼。Camahort 及其同事(Camahort,1968;Vidoz 等,1969)通过先在约 1000℃的温度氧化纤维,然后在接近 1100℃把纤维与氨处理,将表面氧化层转化为 BN,从而获得了氮化硼涂层。将所有的氧化硼都转化为氮化硼是很重要的,否则,因氧化层的结合弱,复合材料会有弱的横向强度。研究发现涂有 BN 的纤维比未涂层的纤维具有更高的强度。

通过化学气相沉积方法，将甲基氯硅烷气体分解形成SiC可获得碳化硅涂层(Basche等，1968；Prewo和Kreider，1972)。SiC涂层纤维有牌号"Borsic"，典型涂层其厚度约2.5μm。此涂层被发现有β-SiC结构，其{111}面平行于纤维轴。在SiC沉积期间，硼保持其"非晶态"属性，并且其室温强度和刚度实际上不受涂层的影响。

碳化硼涂层也用CVD方法，通过三氯化硼与甲烷气反应获得(Thebault等，1976；Pailler等，1979)。B_4C涂层被证明是一种有效扩散阻挡层，尤其在SiC和BN涂层不能提供足够保护的钛基体中。

2.5 碳 纤 维

2.5.1 引言

碳纤维是目前先进树脂基复合材料最常用的增强体形式，它们具有高刚度、高强度、低密度和沿纤维方向的负的热膨胀系数，而且碳纤维具有优异的高温热机械稳定性，从而作为高温太空应用的碳/碳复合材料。碳纤维是目前可用于持续温度性能超过1300℃的唯一增强体。但是，在400℃以上它对氧化敏感，要求复合工艺在真空中完成及复合材料构件有防氧化涂层。Donnet和Bansal(1990)发表了碳纤维的工艺、结构、性能和应用的综合性回顾。

• p. 45 •

1879年Thomas Edison首次制造了碳纤维，他用碳化粘胶丝来制备用于白炽灯的灯丝。但作为增强体的现代碳纤维的历史则可追溯到50年代后期，当时联合碳公司的Bacon和Tang(1964)发展了一种通过粘胶丝的应力石墨化工艺制造高强度的碳纤维。几乎与此同时，英国的Watt及其同事(Watt，1970；Watt，1966)和日本的Shindo(1961)，他们各自独立工作，制备了高模量的聚丙烯腈(PAN)基碳纤维。不久以后，沥青或沥青混合料被用作先驱丝制备弹性模量中等的低成本碳纤维(Otani，1965，1967)。很多最新发展出现了中间相沥青基碳纤维，其弹性模量和拉伸强度分布高达900GPa和3.5GPa。

虽然大量聚合物先驱丝被考虑用来制备碳纤维，但是PAN、粘胶丝和沥青(包括各向同性沥青和中间相沥青)仍是商业生产碳纤维的主要先驱丝。有机先驱纤维转化为碳纤维包括三个主要步骤：氧化稳定、碳化和石墨化。从有机先驱丝得到的碳纤维有很宽范围的弹性模量和强度。IUPAC按碳纤维机械性能将其分类并推荐了以下牌号：

UHM型：碳纤维的轴向弹性模量大于500GPa；

HM型：碳纤维的轴向弹性模量大于300GPa(即大于石墨晶体的C_{11}弹性常数的30%)，但拉伸强度与拉伸模量之比小于1%；

HT型：碳纤维拉伸强度大于3GPa，但拉伸强度与拉伸模量之比为1.5%～2.0%；

IM型：碳纤维轴向模量达300GPa，但强度与模量比值超过1%；

低模量型：碳纤维为无序、各向同性结构。纤维的强度低以及模量也较低，为100GPa。

文献中经常使用的另一种分类方法是根据其优先位向的程度划分的。Ⅰ型结晶方向平行于纤维轴的程度高，并且有高模量。Ⅱ型的定向程度低一些，但有高强度。Ⅲ型为自由位向，使其强度和模量低。

完全从有机先驱丝制备商业应用碳纤维的同时，最近也从气相中生长出了直径达

10μm 的碳纤维。Tibbetts(1983,1989)描述了从碳氢化合物与氢气的混合体中生长出长达 30cm 的具有石墨结构的纤维。将混合气体在一个加热(约 1000℃)的散布了含铁催化粒子的基底上通过,这样生产的纤维具有同轴环形圈结构,由不完全排列的螺旋层碳(2.5.5 节中定义)组成,其错排角为 10°—15°。

所报告的气相生产的 7.5μm 直径碳纤维有相对高的拉伸强度 2.9GPa 和中等模量 237GPa。

· p. 46 ·

2.5.2 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维

高模量碳纤维最早是从 PAN 制备的,表 2-6 列出了一系列商业 PAN 基碳纤维及其性能。这些纤维有相等的直径 6—9μm,横断面可能是圆形或不规则形状,取决于先驱丝 PAN 纤维的形状。Watt(1977,1985),Fitzer 和 Muller(1975)描述了 PAN 的化学和合成及它转化为碳纤维的工艺。聚丙烯腈$(-[CH_2CHCN]-)_n$包含高极性的腈基(—C≡N)。这些腈基连接附近的链所得的高熔点树脂不溶于普通有机溶剂如酒精等。只有强极性溶剂能溶解 PAN。为生产碳纤维,PAN 通过熔体或溶液(干或湿)纺丝成纤维形式。所纺纤

表 2-6 部分 PAN 基碳纤维和它们的性能(Donnet 和 Bansal,1990;Thorne,1985)

生产商	牌　号	束丝根数 (K)	密度 (g/cm^3)	拉伸强度 (GPa)	模量 (GPa)	最终应变 (%)
AVCO,美国	Avcarb G-160	160	1.75	2.8	220	—
Celanese,美国	Celion 3000	3	1.77	3.6	—	—
	Celion 6000	6	1.77	3.6	234	—
	Celion 12000	12	—	2.5	227	1.77
	Celion ST	3,6,12	—	~4.3	~230	—
Courtaulds,英国	Grafil XAHS	6,12	1.79	~3.0	220—240	~1.3
	Grafil XAHP	6,12	1.79	3.3—3.6	220—240	~1.4
	Grafil HM	6,10	1.86	2.3—2.6	330—350	0.7
Great Lakes Carbon,美国	Fortafil 3	40,160	1.73	2.7	207	
	Fortafil 5	40,160	1.80	2.4	330	—
Hercules,美国	Magnamite AS-1	10	—	3.1	228	1.3
	Magnamite AS-4	3,6,12	—	3.6	235	1.5
	Magnamite HMS	10	·	2.2	365	0.6
	Magnamite HTS	10,12	—	2.9	270	—
Union Carbide,美国	Thornel 300	1,3,6	1.75	3.1	231	
	Thornel 400	3	1.79	4.5	238	—
Nippon Carbon,日本	Carboton	3,6,12	-	~3.0	230	—
Toray,日本	Toray 300	1,3,6,12	~1.45	~3.5	230	1.7
	Toray 800	12	1.80	5.0	294	1.7
	Toray M10	1,3,6	1.80	2.2 2.4	392	0.6

维在约 100—150℃时拉伸以获得取向结构。PAN 先驱聚合物转化为碳纤维的主要阶段如图 2-13 所示。氧化稳定在 200—250℃的空气或氧气中进行。在此过程中发生环化和脱氢反应，产生一热稳定的梯形结构，它不像芳香族树脂，碳原子不在一个平面上。很多的研究者提出了确切的氧化机制，并建议了一系列的 PAN 结构模型(例如可见 Watt，1971；Strandage 和 Matkowsky，1971)。PAN 纤维的氧化稳定是很重要的步骤，因为它决定了纤维的最终结构。因为需在空气中花几个小时，它也是从 PAN 生产碳纤维的速度控制步骤。为防止收缩，氧化需在拉伸下进行，收缩是由环化和脱氢过程中发生交联引起的。

• p. 47 •

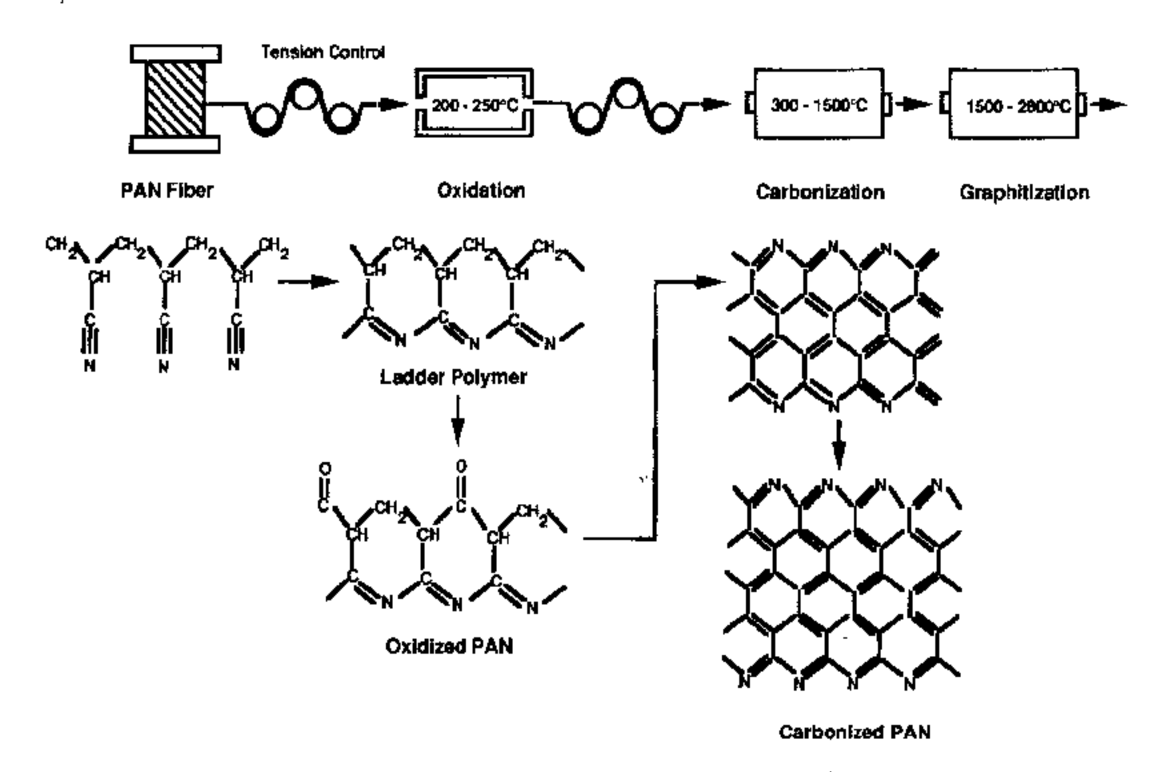


图 2-13　PAN 先驱聚合物转化为碳纤维的主要阶段

第二步是碳化，在此期间，PAN 的稳定分子结构通过在惰性气体中高达 1500℃的持续高温处理分解成碳。在稍低温度的早期碳化阶段，PAN 纤维发生深度环化，与此同时，环化的部分结合并沿纤维长度方向重组。在稍高温度，环化的高分子链经历脱氢反应，在侧向链接起来形成由氮原子结合成的三个六元环的石墨状结构。石墨结构的侧向生长发生在高温，通过缩聚反应释放出氮。在碳化处理期间，PAN 树脂中存在的几乎所有的非碳杂质，包括氢、氮和氧都被除掉了，使其重量减小了 50%以上。

PAN 基纤维生产的最后步骤是石墨化，在 1500—2800℃温度范围内、惰性气氛中、拉伸状态下进行。这导致石墨层面沿纤维方向的定向排列。在此步骤中，纤维的杨氏模量增加，并直接与石墨化温度和拉伸程度有关。

• p. 48 •

2.5.3　粘胶丝基碳纤维

随着低成本、高产量 PAN 生产线的引入，粘胶丝作为碳纤维先驱丝的重要性大大降

低了。粘胶丝基纤维大多是从合成的纤维素纤维制得的，它们比天然的纤维素纤维有更高的定向程度、更低的杂质含量、更低的结晶性。表 2-7 列出了粘胶丝基碳纤维及其性能。

表 2-7　部分粘胶丝基碳纤维及其性能

生产商	牌号	拉伸强度(GPa)	模量(GPa)
Hitco，美国	HMG-50	2.1	345
	HMG-40	1.7	276
	HMG-25	1.0	172
Union Carbide，美国	Thornel 40	1.7	276
	Thornel 50	2.1	345
	Thornel 75	2.5	517

在粘胶丝纤维低温分解期间（<400℃），粘胶丝结构中存在的一些氧、氢以 H_2O，CO_2，CO 的形式除掉了。碳化步骤常在低于 1500℃温度的惰性气氛中完成。在此过程中，氢进一步除掉，形成苯环结构。然后纤维在 2800℃以上石墨化，在施加张力下，形成高模量的定向石墨结构。

2.5.4　沥青基碳纤维

沥青是碳纤维生产中成本低并广泛使用的原材料。从各向同性的沥青中获得的碳纤维是自由取向的晶体结构，具有中低等的强度和模量。而中间相沥青具有液晶体有序结构，可生产非常高定向程度和完整的超高模量碳纤维。从普通和中间相沥青得到的碳纤维及其性能列于表 2-8。

表 2-8　部分沥青基碳纤维及其性能

生产商	牌　号	密度 (g/cm³)	拉伸强度 (GPa)	模量 (GPa)	最终应变 (%)
Union Carbide，美国	Thornel P-55	-	2.1	380	0.5
	Thornel P-75	-	2.0	500	0.4
	Thornel P-100	2.15	2.2	690	0.3
	Thornel P-120	-	2.2	820	0.2
Osaka Gas，日本	Donacarbo F-140	—	1.8	140	1.3
	Donacarbo F-600	—	3.0	600	0.5
Kureha，日本	—	1.60	1.7	262	-
	KCF 100	1.65	0.9	38	24

· p. 49 ·

沥青有很多来源，最常用的是聚氯乙烯、煤焦油、沥青混合料和石油。首先，准备沥青，然后纺丝并拉成连续的纤维，再经历氧化、碳化和石墨化处理以获得碳纤维。在氧化处理期间，沥青纤维先暴露在低于 70℃温度的臭氧中，然后到 300℃温度的空气中。这产生了不熔化的交联结构，并且这样能够不会熔融而碳化。碳化在高达 1350℃温度的氮气中进行。

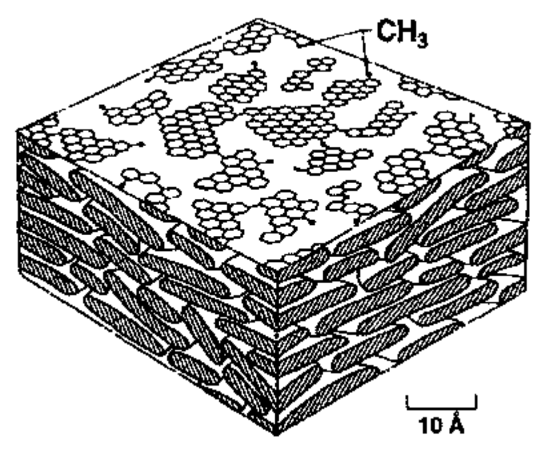


图 2-14　中间相沥青中碳氢分子的层片结构模型（引自 Zimmer 和 White，1982）

通过在高温热处理期间伸张纤维能获得高模量沥青基纤维（例如见 Hawthorne 等，1970）。但是此方法很昂贵和困难。

从编织先驱纤维或各向同性沥青先驱丝生产的碳纤维并没有真正的三维石墨晶体结构。杨氏模量达到理论最大值的真正石墨纤维是从含液晶相（中间相）的沥青先驱丝中得到的。Rand（1985）描述了从中间相沥青制备碳纤维的工艺。延长各向同性沥青在 350－500℃温度的加热时间可获得比各向同性沥青有更高的表面能的中间相沥青。因此发生相分离，中间相形成小的球体，它由平行排列的芳香族碳氢物组成。图 2-14 示出了一个中间相沥青中碳氢分子的层片状结构的模型。如果继续加热，在二相的中间相乳液中，小球长成各向异性的微区。

然后，使用传统的熔融纺、喷射纺、或离心纺，使两相的乳液被纺成纤维纱线。中间相沥青的多相结构和高粘性使其纺丝变得困难。所要求的高纺丝温度会产生诸如气体杂质和形成微孔等问题。在纺丝期间，各向异性区域在纤维轴向延伸，这样引起高取向结构的结果。所以，不像 PAN 和粘胶丝工艺路线，从各向异性沥青生产的碳纤维不要求用拉伸来得到基面的平面取向。

纺态的中间相沥青纤维是热塑性的，需要氧化处理来实现其难熔性。氧化在空气中进行，在此期间，中间相分子交联并形成稳定结构。由于中间相沥青比传统的各向同性沥青的玻璃化转变温度更高，所以氧化可在高温 250－350℃进行，这可将氧化时间缩短为仅几分钟。随后的碳化在 2000℃高温中连续热处理。碳化期间，纤维保持其高度取向结构。加热到 2500－3000℃温度的结果是进一步增加了基面取向程度。石墨化纤维具有石墨的三维晶体结构，模量可能达到 900GPa，接近于单晶石墨的理论模量（C_{11}＝1060GPa）。

• p. 50 •

2.5.5　碳纤维的结构

碳有两种晶体结构：金刚石和石墨。金刚石中每个碳原子与附近 4 个原子形成 4 个 sp^3 混杂轨道，共同组成一个四面体。而石墨有层状结构。在石墨的层面中，碳原子排列在六边形中，其中每个原子与三个附近原子形成 sp^2 混杂轨道，并有一个未杂化轨道。未杂化轨道使石墨在平行基面上产生高热导和电导。这些层面叠加在一起形成石墨的三维晶体结构。石墨的六方晶体结构有 ABAB 堆砌顺序，层间距为 0.334nm，如图 2-15 所示。层间的结合是通过范德瓦耳斯力。这赋予它较

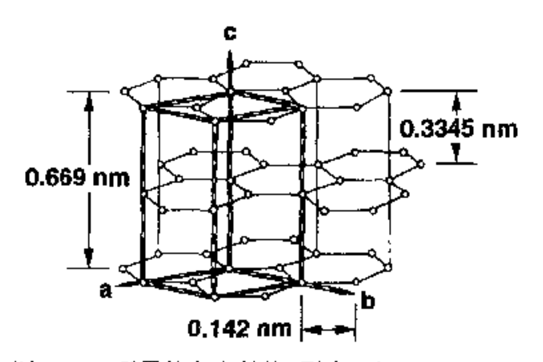


图 2-15　石墨的六方结构（引自 Johnson，1985）

高的各向异性结构，弹性常数 $C_{11}=1060GPa$，$C_{33}=36.5GPa$，$C_{44}=4GPa$，其中 C_{11} 是载荷平行于基面，C_{33} 是载荷垂直于基面，C_{44} 是基面间的剪切载荷(Ward，1974)。

石墨平面可绕 c 轴旋转，这样三维晶体石墨的 ABAB 堆砌顺序将失去。这产生众所周知的螺旋层碳(TC)的二维晶体结构。螺旋层碳中的石墨层间距大于石墨。

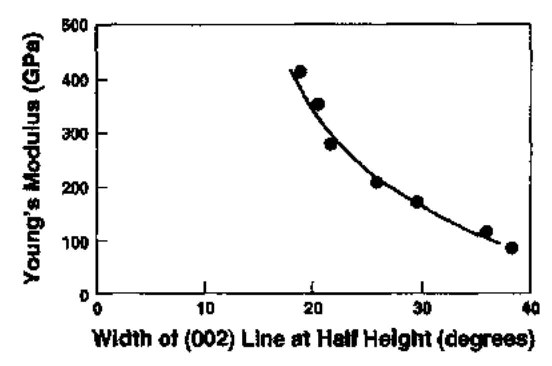


图 2-16 碳纤维的杨氏模量随层面取向程度的变化(引自 Watt，Phillips 和 Johnson，1966)

从 PAN 或粘胶丝制备的高模量碳纤维以石墨层面的优先取向平行于纤维轴的方式组成的螺旋层晶体。晶体由两个参数确定，称为宽度 L_a(平行于纤维轴)和高度 L_c(垂直于纤维轴)。Johnson 和 Watt(1967)研究了加热到 2500℃的 PAN 基纤维，测量晶体大小 L_a 为 6－12nm、L_c 为至少 12 层原子。Watt 等人(1966)说明纤维的模量强烈依赖于层面取向程度(图 2-16)。取向程度随纤维制备工艺中热处理温度或拉伸程度增加而增加。

· p. 51 ·

取向碳纤维的另一个结构特征是晶体间存在 15%—20%的孔。微孔呈长条状并优先平行于纤维轴方向。Ruland 及其同事(Ruland，1969；Perret 和 Ruland，1970)使用小角度 X 射线散射测量微孔直径为 1—2nm 量级、长度至少 20—30nm。孔的存在以及螺旋层碳的更大层分离使纤维密度比石墨的理论密度小。

已提出了一些碳纤维结构的模型。用来研究结构的实验技术包括 X 射线和电子衍射、电子显微镜、光学显微镜和最近的扫描隧道显微镜(STM)。Watt 和 Johnson(1969)使用 X 射线和电子衍射研究了 PAN 基碳纤维的结构，表明纤维有微细纤维的分枝结构。Ruland 及其同事(如见 Fourdeux 等，1969，1971)在一系列的出版物中也示出了粘胶基和 PAN 基纤维的微细纤维结构。他们得出结论：基本的结构单元是 6nm 宽、数千纳米长的带状层面。几个带组合在一起形成绞在一起的微纤。微纤取向高度平行于纤维轴，并分枝形成直径 1－2nm 的长孔，如图 2-17 所示。Diefendorf 和 Tokarsky(1975)为这种绞在一起的带状模型提供了进一步的支持，他们用透射电子显微镜(TEM)检测了高模量纤维，推理了一个网篮带结构，其中带宽度范围为 4－9nm，厚度在 13－30 个层面的量级。

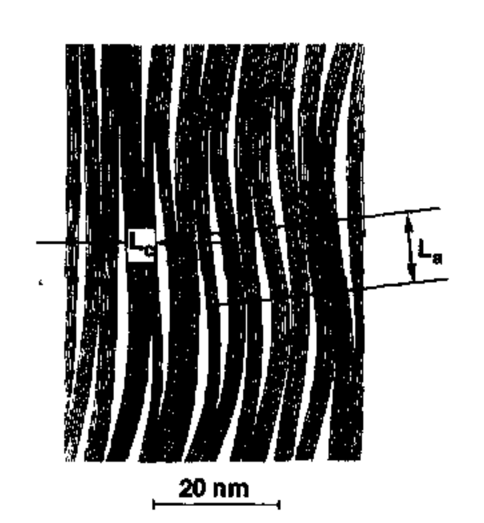


图 2-17 碳纤维结构的微纤模型(引自 Fourdeaux，Perret 和 Ruland，1971)

Johnson 和 Tyson(1969)则提出了 PAN 基碳纤维的某种程度的不同结构，使用 X 射线衍射，他们提出了块状模型，如图 2-18。每一个块代表一个螺旋层碳晶体，其 L_a 和 L_c 约为 6.5nm。晶体叠加在一起，有倾斜和扭转的边界，形成平行于纤维轴的柱子。在柱子之间存在直径约 1nm、有限长的孔

洞。块状模型后来发展为三维相互连接结构模型，如图 2-19 所示(Johnson 等，1971)。

· p. 52 ·

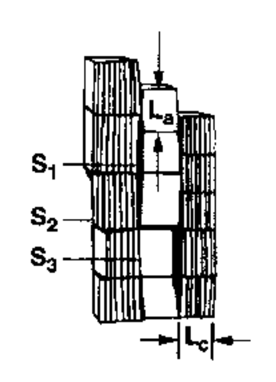


图 2-18 碳纤维结构的块状模型
(引自 Johnson 和 Tyson，1969)

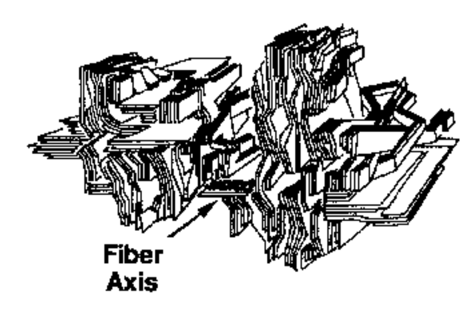


图 2-19 一个碳纤维的三维结构模型
(引自 Johnson，Crawford 和 Oates，1971)

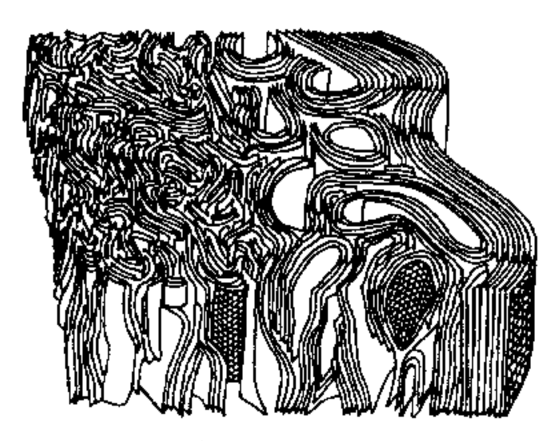


图 2-20 一个皮-芯结构的碳纤维的三维结构模型
(引自 Bennett 和 Johnson，1979)

Bennett 和 Johnson (1979) 以及 Oberlin(1984)提出了其它的三维结构模型。Johnson 的结构模型描绘在图 2-20 中。此模型具有皮-芯结构，在其皮区域，层面高度地平行于纤维表面。Marshal 和 Price(1991)使用扫描隧道显微镜检测了中等模量的 PAN 基碳纤维的表面拓扑图，确定层面中表面晶粒的大小为 100×30nm，垂直层高度为 20nm。他们与早期用 X 射线衍射和电子显微镜检测的结果进行比较后，把其相当大的测量结果归结于纤维中皮-芯结构的存在。

2.5.6 碳纤维的表面处理

碳纤维增强复合材料的层间剪切强度是直接与纤维/基体界面结合程度有关的。结合包含物理结合和化学结合，物理结合与纤维和基体间的机械相互结合程度有关，化学结合归因于基体与纤维表面活化位置之间化学键的形成。Donnet(1982)和 Hoffman 等(1984)指出这些活化位置位于暴露在表面的结晶基面的边沿，以及结构缺陷如孔洞、位错、或取向平行于纤维轴的基面中的台阶。机械相互结合的程度受表面孔隙率和表面粗糙度的影响，由纤维的整个表面面积支配。整个纤维表面面积可用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程的气体物理吸附来测量，气体可用氖、氪或氮。正如所讨论过的，由于微纤维中的波浪结构，所有的碳纤维都有孔洞。孔隙的大小和分布取决于热处理的温度：温度越高，孔隙越少但更大。纤维的表面形貌强烈地依赖于先驱纤维材料。例如，粘胶丝基纤维有不规则的横截面和粗糙的表面，这导致它有比 PAN 基纤维更大的表面.PAN 纤维有光滑的表面和实际上圆形的横截面。

· p. 53 ·

这样，可对碳纤维进行表面处理来增加表面面积或表面活性，以增强纤维/基体的结

合。有几种方法可以确定以上每一因素控制界面结合的程度，但是还没有提供一致的结果。导致研究表面面积和活化位置的各自贡献变得复杂的一个因素是通过腐蚀来增加表面面积的方法通常也增加了活化位置的密度，因为活化位置是位于包括孔隙边沿等的表面缺陷处。孔隙有时很小，足够被它们边沿的活化位置所阻碍，使基体的大分子不可进入其中。通过气体吸附测量表面面积时，当孔隙很小以至于气体分子不能穿透它们所产生的错误是不同研究者得到的结果不一致的另一个原因(Donnet 和 Bansal，1990)。

商业使用的正确的处理形式和它们的应用，因为项目的所有权问题，在公开的文献中通常是没有的。人们做了许多的研究以理解各种形式的处理对表面性能的影响。Ehrburger 和 Donnet(1985)，Donnet 和 Bansal(1990)发表了碳纤维的表面处理的详细综述。

表面氧化是用于碳纤维处理的最常见方式。它是在气相或液相中进行的。气相表面氧化处理通常是在空气或用惰性气体稀释的氧气中完成的，尽管也使用其它的含氧气体，如臭氧、二氧化碳和二氧化氮。这些工艺必须使用相对高的温度(约 400℃或更高)以缩短氧化时间。所以，处理的温度非常接近于碳的着火温度，这可能导致重量的严重损失和表面变得坑洼不平。McKee(1970a，b)指出某些金属氧化物的存在可显著降低氧化温度。总之，气相表面处理增强界面结合主要是通过增加纤维表面的皱褶，并常常伴随着纤维强度的衰减。

液相氧化工艺比气相工艺效率更高，是大多数碳纤维生产商表面处理的优选方法，以化学或电化学方式进行。广泛使用和深入研究的是在硝酸中的化学氧化(如见 McKee 和 Mimeault，1973)。硝酸既增加碳纤维的表面积又增加表面活性，所以能相当大地增加复合材料的界面强度。硝酸的浓度和氧化时间在决定表面改进程度上都很重要。据报道硝酸通过去除已有的纤维表面的不规则物质，同时引入表面微腐蚀坑和极性羧基群而使纤维表面变得光滑(Bahl 等，1980)。除了硝酸外，也使用一些其它的氧化物如次氯酸、重铬酸钠、高锰酸钾、过氧化氢和过硫酸钾。

碳纤维的电化学氧化在酸性或碱性水溶体中进行，已证明在改善表面活性群上相当成功，并且因为可以批量生产而有巨大的利益(Ehrburger 等，1976)。Fitzer 等(1983)指出化学吸附在纤维表面的氧的数量将随着所加电势的增加而急剧增加。阳极腐蚀相当轻微，故它只稍微影响了纤维的表面形貌。形成的表面活性群取决于电解液的性质，可能是强酸型如羧基和苯酚类，或弱酸型如羰基和羟基类。

· p. 54 ·

很多最新的研究使用了离子束处理以增加纤维/基体的粘结。Donnet 及其同事(Donnet 等，1987)在空气和氩气中对高模和高强碳纤维进行了微波等离子束处理，发现显著增加了表面能的极性组分 γ_S^p，降低了色散组分 γ_S^D。极性组分的增加是由于极性氧群的引入，在氩气离子束沉积的情况中，它被归功于表面原子团的形成，随后暴露于空气中与氧反应。

碳纤维的表面处理中也采用一些非氧化的工艺。其中最值得注意的是表面涂层有机树脂，如有机硅、聚酰胺、聚酰亚胺和聚二乙烯苯等。树脂形成中间层相，它对纤维和基体都能化学结合。通过使用软质中间层为应力阻尼层，复合材料的能量吸收性能可显著增加(Hancox 和 Wells，1977)。Reiss 等(1974)使用一树脂涂层获得软质中间层和化学粘结的双重目的。该涂层由一个粘结纤维的含软质的聚异戊二烯(弹性体)键段的共聚物和粘结

基体的苯乙烯-顺丁烯二酐共聚物链段组成。除了树脂涂层外，热解碳层也成功地用作纤维涂层。热解碳层可用化学气相沉积(Schmidt 和 Hawkins，1965)或先涂层先驱树脂然后热解树脂(McKee 和 Mimeault，1973)等方法获得。界面结合的增加归功于热解涂层增加了表面粗糙度，从而明显增加了表面面积。

另一种非氧化方法是表面晶须的形成，通过生长垂直于纤维表面的碳化硅、氮化硅或二氧化钛晶须，增加纤维和基体之间的机械连接。但是，这种方法很贵，也很困难，因此并没有在商业领域中使用。

2.6 高性能有机纤维

2.6.1 引言

自从 30 年代 W. H. Carothers 在 E. I. DuPont de Nemours & Co. 为纺织应用发明了第一种合成纤维，即聚对苯二甲酸丁二酯(PET)和聚酰胺(PA66)纤维以来，聚合物科学和技术得到了巨大的发展，尤其是在最近 20 年里。在聚合物处理方面的进展和对性能-结构的更深入了解，促进了拉伸强度和杨氏模量比玻璃和钢丝更高的有机纤维的发展。这些纤维的共同特征是它们具有高度的方向性和伸直链状结构。这种结构对于有坚硬骨架的聚合物如聚芳酰胺来说，可以通过湿法纺丝和拉伸轻易获得，尤其是当聚合物溶液是一种液晶态时。对有着无规线团结构的聚合物，如聚乙烯来说，链伸直程度可以通过仔细控制分子量、温度和拉伸比获得。

除了具有高韧性和刚度外，高级有机纤维通常还有低密度、高耐久性和良好的化学稳定性征。它们的主要缺点在于低的压缩和剪切强度，这是由它们的各向异性所决定的。它们的使用温度通常低于 300℃。

Calundann 等(1988)按照链韧性把高性能有机纤维分成四组，并且总结了每类纤维的化学成分、处理方法和微结构。更完整的论述在本系列的第 12 卷第 13 章“高性能聚合物纤维”给出。

2.6.2 聚芳酰胺纤维

聚芳酰胺纤维是最早实用和得到最广泛应用的高性能有机纤维之一。Yang(1988)给出了详细的芳纶处理方法、结构和性能描述。同时，芳纶的产物形式和使用范围由 Smith (1987)指出。

芳纶是聚芳酰胺纤维的名称。芳纶分子有伸直链结构并且有刚性。刚度高的原因在于芳香环和具有高抗旋转性的—NH—和—CO—链。芳纶有着高的轴向拉伸强度和弹性模量，可以通过分子沿着纤维轴取向而获得。

与脂肪族聚酰胺相比，芳纶具有更好的化学稳定性和热稳定性。在 250℃以上时，芳纶开始玻璃化转变，在 550℃以上时开始熔解。在某些情况下，芳纶可以不经熔解而直接分解。

芳纶纤维从 50 年代开始发展。早期的芳纶，例如 E. I. Du Pont de Nemours & Co. 生产的 Nomax，即聚间苯二甲酰间苯二胺，有着良好的热稳定性，但是拉伸强度不高。新一代高强、高弹性模量的芳纶是在 70 年代基于 Kwolek 和其同事的工作(Hill 等，1961；

Kwolek 等,1962;Kwolek,1972,1974)发展起来的。

现在主要有两种芳纶:Kevlar 纤维,1972 年由 E. I. Du Pont de Nemours & Co. 生产;和 Technora 纤维(牌号为 HM-50),1985 年由日本 Teijin 公司推出。它们的性能列于表 2-9。

表 2-9　芳纶纤维的性能(Bentur 和 Mindess,1990)

纤　维	直径 (μm)	密度 (g/cm^3)	拉伸强度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)	延伸率 (%)
Kevlar 49	11.9	1.45	2.8 - 3.6	125	2.2 - 2.8
Kevlar 29	12	1.44	2.9	69	4.4
Technora (HM-50)	12.4	1.39	3.1	77	4.2

芳纶通常是含有坚硬骨架结构聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)或聚苯酰胺(PBA)的共聚合物

$$\text{PPTA:}\ \left[\ \text{NH}-\langle\bigcirc\rangle-\text{NH}-\text{CO}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CO}\ \right]$$

$$\text{PBA:}\ \left[\ \text{NH}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CO}\ \right]$$

它有着各种纤维中最高的比强度,并且轻而韧性好。这些特性使之可成为应用于航空、体育器材和电子封装用品等方面的聚合物复合材料中的增强体。但是,芳纶的比模量不如非有机纤维,并且在压力载荷下性能较差,这些缺点限制了它们作为航空结构材料的应用。

· p.56 ·

Kevlar 纤维是第一种具有高弹性模量、高强度的使用链取向合成的有机纤维。这些纤维逐步取代玻璃纤维而应用在飞机内部设备使用的聚合物基复合材料上。

Kevlar 纤维是以 PPTA 为基础合成的。为了合成 Kevlar 纤维,首先把 PPTA 溶于浓硫酸中,随后再用湿法纺丝纺出纤维。Kwolek 等人(1962)发现 PPTA/H_2SO_4 溶液表现出液晶所具有的各向异性。它像液体一样流动但具有有序的、各向异性的晶体结构。在流动时沿着剪切方向液体晶体可以获得具有高度方向性的分子排列。Blades(1973)设计了一种干喷-湿纺方法来纺液晶溶液。这种方法避免了传统湿纺过程中低稀释和溶液凝固的问题。这种方法中,溶液从喷丝板喷压出来时首先经过一个空气槽,然后再进入凝固浴中。纺出来的纤维随之被清洗、中和,然后干燥而成为 Kevlar 纤维。芳纶溶液中分子链在流动时沿着剪切方向经历了一个重要的再取向过程,使得纤维沿着轴向具有高度的方向性和结晶度。纤维的结晶度可以通过在高温加载下的热处理得到进一步提高。

通过调整纺丝及热处理过程,E. I. DuPont de Nemours & Co. 生产三种类型的 Kevlar 纤维:Kevlar、Kevlar 29 和 Kevlar 49。Kevlar 49 比其它两种具有更高的结晶度。这些纤维可以按不同的线密度(以旦尼尔或特克斯度量)和不同的成品(粗纱,纱,编织纤维)供给。Kevlar 纤维可以作为轮胎中使用的合成橡胶的增强体,Kevlar 29 纤维和 Kevlar 49 纤维可用于传统的聚合物基复合材料中。

Technora 芳纶是从 PPTA 和 3,4-二苯基醚共聚出来的。后者首先由 Ozawa(1978)合成。纤维由各向同性的共聚物溶液中纺出并进入含水凝固浴中。尽管它们结晶度一般不

高，Technora 纤维通常有较高的强度和弹性模量，这是因为它们有充分伸直的链结构。纤维的取向结构来源于制造过程中使用很高的拉伸比。

• p. 57 •

2.6.2.1　芳纶的结构

对芳纶结构的研究发现它具有很高的结晶度。Kevlar 29 纤维的晶粒尺寸小于 52Å，而 Kevlar 49 大于 58Å (Blades，1973)。Northolt(1981)和 Haraguchi(1979)等提出了对于凝固的 PPTA 有两种不同的晶体结构模型。在两种结构中刚性的 PPTA 分子通过氢键形成平面薄片。薄片径向堆积成如图 2-21 所示的褶叠状结构。Dobb 等(1977，1980)认为径向的褶叠状结构是通过交替的(200)晶面以相等但相反的角度堆积而成。薄片间分子的引力属于范德瓦耳斯力范畴。这解释了为什么 Kevlar 纤维有较低的纵向剪切模量和横向性能。对 Kevlar 纤维来说，PPTA 晶粒与纤维轴之间的角度在 15°－20°之间，而对 Kevlar 49 纤维则为 10°或更小一些(Yang，1988)。

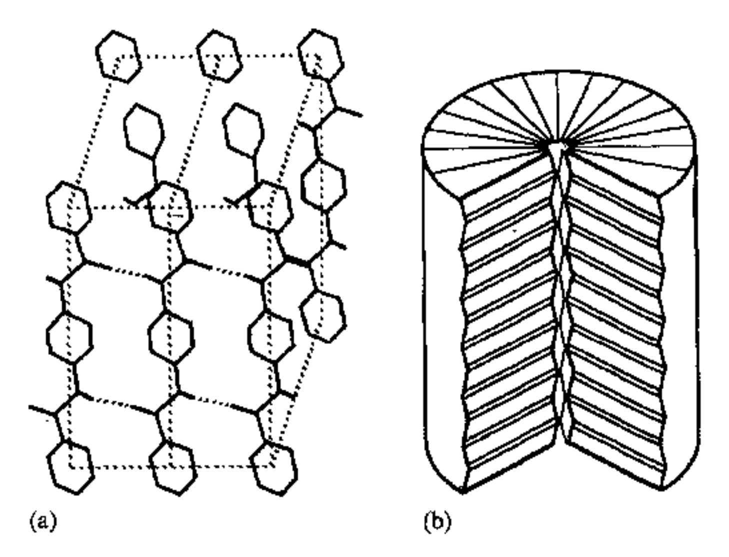


图 2-21　(a)PPTA 的单胞和(b)Kevlar 纤维的褶叠状结构模型示意图(引自 Dobb，Johnson 和 Saville，1980)

Kevlar 纤维的一个显著特点是其结晶结构上的大量微纤结构。Panar 等(1983)通过等离子体腐蚀 Kevlar 纤维揭示了如图 2-22 所示的定向微纤结构。这些研究者测定了沿着纤维轴向排列的弯曲的微纤宽度大约为 600nm，长度可到几个厘米。每一微纤呈现出间距 30－40nm 的一系列带状体，这被认为是缺陷层分隔和晶面的堆积所致。

从横截面来看，Kevlar 纤维的结构是不均一的，表现出一种表层-内部的不同行为，表层有着更高程度的微纤取向，因此比内部的密度更大。

2.6.2.2　芳纶的性质

Kevlar 纤维在纤维轴向上有着很高的比拉伸强度、延展性和韧性，对于要求较高的复合材料来说它是极好的增强体。

• p. 58 •

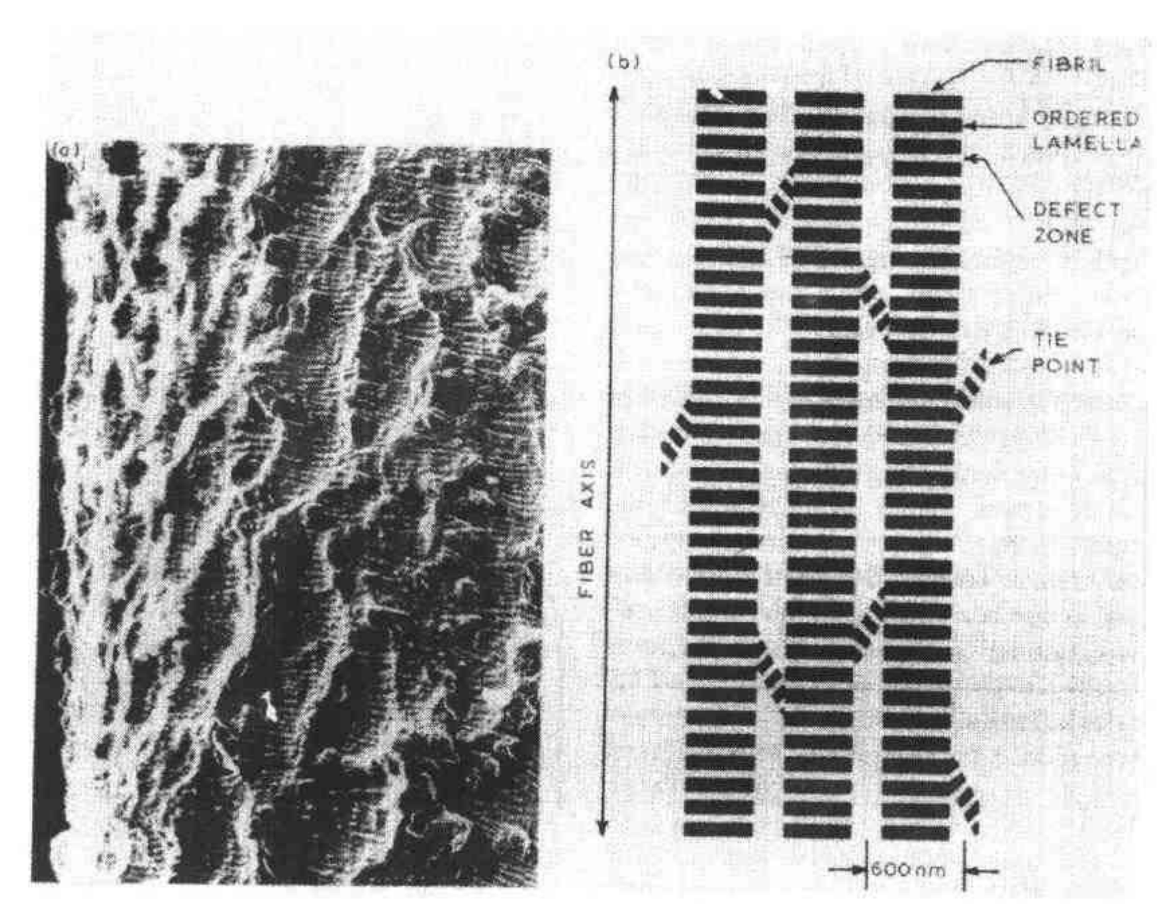


图 2-22 Kevlar 纤维结构的定向微纤模型(引自 Panar 等,1983)

如 Bunsell(1975)和 Wagner 等(1984)所表明,拉伸强度由缺陷的分布所控制。有证据表明 Kevlar 纤维的强度符合一个形状指数为 8.8 的二参数韦布尔分布。强度对纤维的湿度比较敏感。Kevlar 纤维的平衡湿度含量随相对湿度而变,在高相对湿度下可达 6%—7%。鉴于这个原因,检测纤维的强度前应把被检纤维在 140℃下烘干,然后再在 20℃和相对湿度 55%下保持 16 小时后再测(Yang,1988)。对 Kevlar 纤维纱来说,强度和弹性模量取决于纱的绞数,强度在绞度系数为 1.1 时达到最大,并且随着绞度的上升,弹性模量减少(Smith,1987)。

Kevlar 纤维有三种模式的塑性断裂(Yang,1988)。高结晶度的 Kevlar 49 纤维表现出尖端断裂,亦即断裂之前纤维的直径大幅度减少。取向程度不太高的 Kevlar 纤维则在断裂时形成微纤维。一种扭折带形式的断裂被认为与过早的塑性断裂有关,并且在有着扭折带缺陷的情况下出现。

· p. 59 ·

高度各向异性结构的 Kevlar 纤维由于平面间结合力是 PPTA 之间薄弱的范德瓦耳斯力,导致它较差的抗压强度和磨损性能。承受压载和弯曲试验的纤维呈现出了与纤维轴向成 55°—60°的扭折带。关于扭折带形成的一个解释由 Dobb 等(1981)提出的。差的抗压性能也导致在拉/压应力状态下纤维强度的大大降低。

芳纶在高温时不熔解但分解,随着温度升高,强度和弹性模量都逐渐下降。260℃时强

度只有室温的一半，而在 625℃下就降为零了。

Kevlar 纤维对大多数化学品，包括有机溶剂，都具有良好的稳定性。但是在高温下，它们可被某些强酸侵蚀。Smith(1987)给出了 Kevlar 纤维在经历各种环境后所保持的强度。Kevlar 纤维容易受盐酸、浓硫酸、硝酸、氢氧化钠溶液的腐蚀。

Kevlar 纤维的一个特点是在暴露于紫外灯光下强度减小。在厚纱纤维和复合材料中，由于内部的纤维被表面的纤维或基体所保护，受紫外线损伤比较小。

2.6.3 其它高性能有机纤维

随着芳纶纤维的发展，许多其它高强、高模量的有机增强体也发展起来了。它们或是刚性链聚合物或是柔性链聚合物。Calundann 等(1988)给出了一篇关于高性能有机纤维的综述。在柔性链纤维中有超高分子量的、高度取向伸直链结构的聚乙烯纤维(Keller 和 Barham，1981；Barham 和 Keller，1985；Capaccio 和 Ward，1985)。传统聚乙烯的无规线团分子结构向伸直链结构的转变是通过在高温下超高度拉伸融熔纺丝的先驱纤维或者使用喷丝板进行冻胶纺丝而获得的，后者与制造芳纶纤维的方法类似。表 2-10 列出了高模量的聚乙烯纤维种类和它们的性能。这些纤维的弹性模量主要决定于分子取向程度，而强度取决于分子量。

表 2-10 冻胶纺丝结晶聚乙烯纤维的性能(Calundann 等，1988)

牌　号	生产者	密度 (g/cm^3)	杨氏模量 (GPa)	强度 (GPa)	延伸率 (%)
Spectra 900	Allied Fibers	0.97	119	2.6	3.5
Spectra 1000	Allied Fibers	0.97	175	3.0	2.7
Dyneema SK60	DMS/Toyobo*	0.97	50—125	2—3.5	3—6
Tekilon	Mitsui Petrochem	0.96	60—100	1.5—3.5	3—6

高性能的聚酰亚胺、聚酰胺-酰肼共聚合物纤维可以通过湿纺和拉伸的方法获得。在拉伸中，这些聚合物存在着一种过渡中间相状态，导致了它们的伸直链取向。UBE 和 Toray/MITI 生产弹性模量分别为 140GPa 和 165GPa 的聚酰亚胺纤维。

• p. 60 •

另一类与 Kevlar 芳纶纤维类似的有机纤维有一个半刚的骨架，也是从液体晶体中生产出来的，被称为热致聚脂纤维(Calundann 等，1988)。这些纤维或者是脂肪族-芳香族或者是完全的芳香族结构，具有较好的力学性能。完全为芳香族的热致聚酯纤维随着芳香度的升高，其拉伸模量可以高达 90GPa。

具有最高模量的有机纤维是从高分子量的杂环聚合物并且在其结构骨架中不存在中柔性的链，如—CONH—或—COO—的中间相溶液中获得的(Calundann 等，1988)。这些棒状的聚合物有聚对亚苯基苯并双噻唑(PBZT)、聚对亚苯基苯并双噁唑(PBBO)、聚苯并咪唑(PBBI)等。这些纤维有高达 200GPa 的可与钢匹敌的拉伸模量和 2GPa 的拉伸强度。

2.7 氧化铝和氧化铝基纤维

2.7.1 引言

起于60年代末70年代初的氧化铝纤维的研究是出于两个原因：(a)满足大直径耐热纤维取代超微石棉纤维作为热绝缘材料的需要；(b)作为高温复合材料增强体的连续耐热纤维的需求不断增强。由帝国化学工业(ICI)生产的"Saffil"原料氧化铝纤维和由 E. I. DuPont de Nemours & Co. 生产的FP氧化铝纤维最初就是为满足这种需要而出现的。今天，许多种类的不同微结构、几何形状和性质的氧化铝纤维已经发展起来作为金属和陶瓷基复合材料的增强体，其中一些纤维和它们的性能列于表2-11。

表 2-11 氧化铝基纤维及其性能

牌 号	生产商	成分(wt%)	直径(μm)	密度(g/cm³)	拉伸强度(GPa)	杨氏模量(GPa)	热膨胀系数($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)	延伸率(%)	每束纤维根数
Fiber FP*	DuPont	>99%α-Al_2O_3	20	3.95	1.68	379	7.0	0.35	200
PRD 166*	DuPont	80%α-Al_2O_3-20%ZrO_2	20	4.20	2.07	379	9.0	—	200
Sumitomo	Textron/Sumitomo	85%α-Al_2O_3-15%SiO_2	~17	3.25	1.50	200	4.0	—	500，1000
Almax	Mitsui Mining	99.5%α-Al_2O_3	10	3.60	~1.80	~280	7.0	—	1000
Nextel 312	3M	62%Al_2O_3-14%B_2O_3-24%SiO_2	11	2.70	~1.72	152	3.0	1.2	130，400，780
Nextel 440	3M	70%Al_2O_3-2%B_2O_3-28%SiO_2	11	3.10	1.1－2.1	193 241	4.5	1.2	130，400，780
Nextel 480	3M	70%Al_2O_3-2%B_2O_3-28%SiO_2	11	3.05	~1.90	220	4.5	—	130，440，780
Saphikon	Saphikon	α-Al_2O_3 (Sapphire)	150	3.96	2	480	—	—	NA
Saffil(Short Fiber)	ICI	95%α-Al_2O_3-5%SiO_2	3	2.80	1.00	100	-	—	NA

* DuPont最近未连续生产此纤维。

氧化铝纤维最有吸引力的特点在于它们在空气中有良好的高温稳定性。大部分氧化铝纤维可在空气中加热到1000－1100℃而不会有任何可察觉的强度损失。然而，在更高的温度下，强度和硬度开始由于晶粒生长、相变或者大多数氧化铝纤维中都有的不定性相的软化而下降。氧化铝纤维相对于一些碳纤维来说有很高的弹性模量，但是它们的强度并不很高。除此之外，它们的电绝缘性也使之获得某些方面的应用。

Birchall 等(1985)和 Bunsell 等(1988)给出了氧化铝纤维的制造、微结构和性能的综述。氧化铝纤维的制造工艺随其成分和微结构的不同而不同。连续单晶 α-Al_2O_3

(sapphire)纤维由熔体中获得，而多晶纤维通常通过溶液纺织而出，其过程如下：首先准备一种可获得氧化铝的水溶液，例如 $Al_2(OH)_5Cl$ 或其它合适的盐。溶液中添加准备转变为第二相的添加物，比如为了相稳定和控制晶粒尺寸所添加的酸性氧化物，或者添加 α-氧化铝粒子用作晶种和将盐转化为 α-氧化铝。同样，水溶液也可含有一种氧化物溶胶或者由氧化物溶胶取代。溶液或溶胶与有机聚合物混合以控制流变并随后由喷丝板里挤压出纤维来，并且机械地拉伸到线轴筒上。接着，纤维经过热处理转变为致密氧化物。热处理分两步执行：首先是低温热处理(400—500℃)用以干燥，除掉易挥发物，使盐转化为氧化铝。在这个过程中，脱水后的纤维形成 Al—O—Al 的高分子聚合物网络结构并且最终形成胶体物。由于失水和添加物的挥发，纤维变得多孔。第二步热处理在温度高于 1000℃下进行，以除去孔隙和诱导结晶。这期间热处理进行的时间、温度、气氛对纤维最后的结构、性能起决定性的作用。

• p. 62 •

在高温热处理时，非晶态氧化铝经历了一系列相转变直到成为最稳定的形式 α-氧化铝。转变相的发生顺序如图 2-23 所示，并同时列出了相转变过程伴随的性质变化。但是，必须注意到在纯的氧化铝中很难控制条件以满足观察到上述的所有相转变。只有通过添加第二相(如硅)才可以实现可控相转变，并使一些转变相稳定下来。

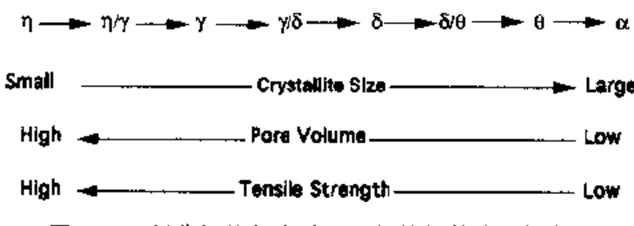


图 2-23　氧化铝的相变过程和相关的某些性能变化

从相稳定的观点来看，希望能够获得 α-Al_2O_3 纤维。同时希望纤维孔隙率低、晶粒小，且晶粒不随温度升高而显著增大。但不幸的是，对于纯氧化铝而言，控制低孔隙率、小而稳定的晶界尺寸的条件是互相排斥的。纯氧化铝中的晶界极具流动性，这容易导致晶粒在高温热处理或高温使用环境下的生长。可以通过添加 Si，P，B，Zr 的酸性氧化物作为第二相以抑制晶粒的生长，但是须付出的代价却是降低了纤维的韧性和最高使用温度，因为这种方法降低了纤维的结晶度。

当前生产的氧化铝纤维大多数为 α、γ 和 δ 类型。α-氧化铝纤维添加了氧化镁作为阻止晶粒生长的抑制剂。α-氧化铝作为最致密的氧化铝，具有六方晶系结构，其氧阴离子占据密排的六方晶系格点处，而小的 Al 离子位于八面体 2/3 间隙处。它热力学上非常稳定，因此有着非常不易起反应的稳定表面。γ-Al_2O_3 为 $MgAl_2O_4$ 的尖晶石结构，并且形成非常细小(约 0.01μm)的小晶粒。γ-Al_2O_3 含有 SiO_2 作为起稳定相作用的第二相，表现为细小的 γ-Al_2O_3 晶粒均一地镶嵌在非晶态的二氧化硅基体上。γ-Al_2O_3 比 α-Al_2O_3 的密度和弹性模量都要低，且表面活泼。δ-Al_2O_3 在二者之间，其晶粒尺寸比 γ-Al_2O_3 要大，大约为 500Å。与 α-Al_2O_3 相比，γ 和 δ 相在高温下晶粒生长倾向不那么显著。然而，非晶态的二氧化硅在 1100℃左右的软化导致纤维强度和模量的下降。

• p. 63 •

2.7.2 Sapphire 纤维(蓝宝石纤维)

蓝宝石纤维是单晶 α-Al_2O_3 纤维。它由 Tyco 公司于 1967 年开始生产。生产方法是把盛在钼坩埚里的熔融氧化铝拉丝出来。纤维的晶体取向和纤维形状是通过在纺丝时控制蓝宝石晶种的几何外形和取向来实现的。蓝宝石纤维中 c 轴取向与纤维轴垂直,有着极好的抗拉伸蠕变性(Tressler 和 Barber,1974)。蓝宝石的取向对其热机械稳定性的影响是关键。一点小的取向偏差都可能导致在 1000℃以上时强度的显著降低,这是因为发生了沿着晶面的无阻碍滑移。

由于固有的极好的抗氧化性能和极好的热稳定性,蓝宝石纤维作为陶瓷基复合材料的增强体来说有着很强的吸引力。早期蓝宝石纤维直径为 225μm,杨氏模量 275GPa,拉伸强度 2.1GPa。现在的蓝宝石纤维直径为 140－150μm,杨氏模量 470GPa,并可以从 Saphikon 公司得到现货。

蓝宝石纤维的强度是一个随着温度变化的量(图 2-24),从图可见,有三个区域,最小值大约发生在 600℃(Shahinian,1971)。在 25－800℃的温度范围内,有观点认为强度取决于表面缺陷中的应力腐蚀(Charles 和 Shawn,1962)。

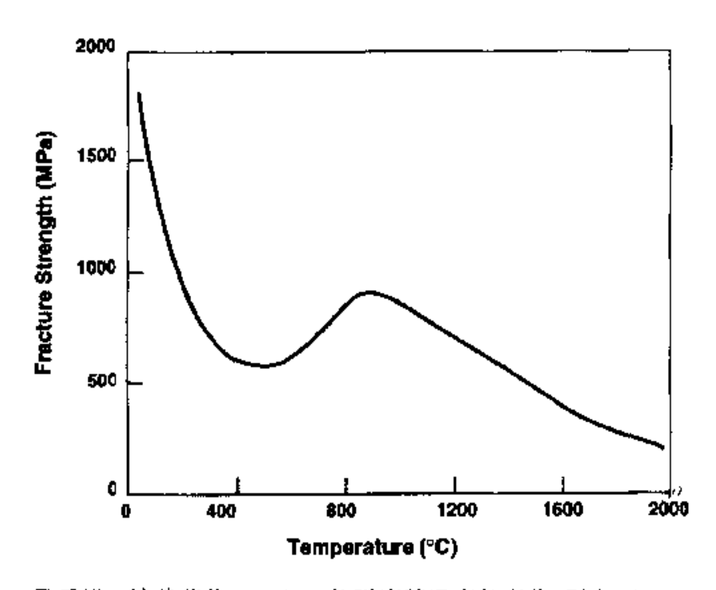


图 2-24 承受沿 c 轴载荷的 Sapphire 的强度随温度的变化(引自 Shahinian,1971)

2.7.3 多晶 α-氧化铝纤维

FP 纤维是由 E. I. DuPont de Nemours & Co. 的研究者于 1974 年开始生产的第一种商业性氧化铝纤维(Dhingra,1980)。

· p. 64 ·

FP 纤维是 99%的 α-Al_2O_3,初始晶粒尺寸为 0.5μm,直径 20μm,如图 2-25 所示。纤维的结晶性使得它有一个粗糙的表面。把 α-Al_2O_3 粒子加入含铝的先驱体溶液如氯氧化铝形成泥浆,再挤压可得到 FP 纤维。加入氧化铝粒子是为了在高温热处理时作为晶种形成结晶。也可以制成包裹一层 SiO_2 膜的 FP 纤维,这有助于纤维的使用和减小它与金属基体的强烈亲和力。SiO_2 还显示出可以提高纤维的室温强度(经处理的为 1900MPa,未处理的

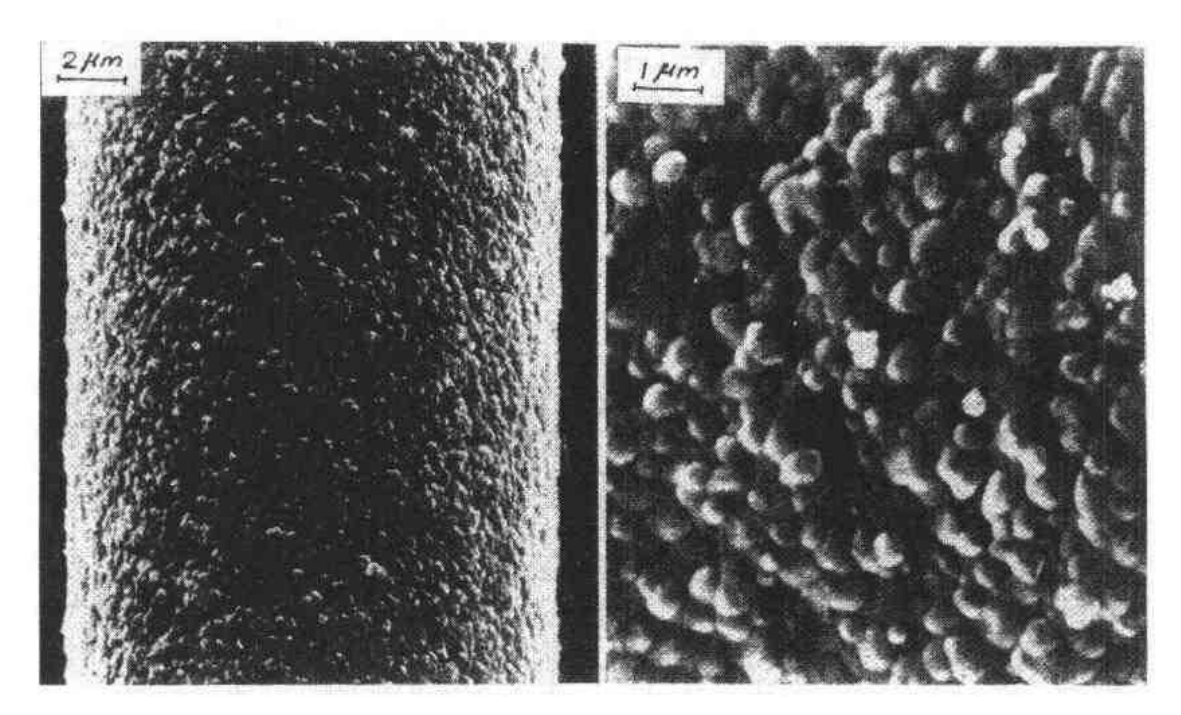


图 2-25　氧化铝纤维 FP 的表面形貌(引自 Dhingra,1980)

为 1380MPa),因为它减小了由于氧化铝晶粒边界所带来的表面粗糙度,然而高温下 SiO_2 的软化对纤维的强度有损害。

在温度大约 1000℃时,几乎为纯氧化铝的 FP 纤维的晶粒开始生长,强度下降,因此它的高温使用范围有限。作为晶界生长阻抑剂所添加的 MgO 在 1000℃左右会导致塑性变形和软化,因此也会降低强度。FP 纤维的另一个限制是它的延展性很差,只有约 0.35%。FP 纤维的强度对缺陷非常敏感,符合一个韦布尔模数为 6.5 的又与标距有关的韦布尔分布(Nunes,1983)。

为了解决上述问题而使纤维适用于高温陶瓷基复合材料,DuPont 发展了一种称为 PRD-166 的新氧化铝纤维(Romine,1987)。PRD-166 含有 15%－20%的氧化钇部分稳定的氧化锆晶粒,它们分散在晶粒尺寸为 0.5μm 的多晶氧化铝基体上。像 FP 纤维一样,它直径大约为 20μm,但提高了 50%的拉伸强度和 100%的拉伸应变。四方晶系的氧化锆转变为单斜晶系氧化锆的作用是这种提高的关键原因(见 7 章和 8 章,第 11 卷)。0.1μm 的氧化锆晶粒也可阻止 Al_2O_3 晶粒生长,因而改善了纤维的高温性能。PRD-166 也可覆盖一层 SiO_2 膜以减少纤维表面粗糙度和提高与金属的浸润性。SiO_2 外膜可以使纤维室温强度增加约 25%,但使 1000℃时的高温强度降低 15%,1200℃时降低 25%(Pysher 等,1989)。

Mitsui Mining 公司最近推出了一种商标为 Almax 的新型 α-Al_2O_3 纤维(Horiki 等,1978)。Almax 是 99.5%的氧化铝多晶纤维,它直径只有 10μm,这使得它适合于纺织预处理。可以提供不加捻的编织和辫状织物,以及不同长度的短纤维等多种形式。尽管它仍是 α-Al_2O_3 结构,生产者介绍它可使用到 1400℃。另外还有一种由德国 Interatom Gmbh 公司推出的高温氧化铝纤维,这种纤维不含有机添加物,所以可以预计它有良好的热机械稳定性。

2.7.4 氧化铝基纤维

Sumika 氧化铝纤维是 Sumitomo 公司正进行商业性生产的纤维，含有 85%的 Al_2O_3，15%的 SiO_2，它是通过有机铝水溶液生产获得的（Horikiri 等，1978；Abe 等，1982）。图 2-26 给出了它的处理过程。15%的二氧化硅完全稳定了 Al_2O_3，使其以 γ-Al_2O_3 的形式存在直到 1127℃，不管在惰性或氧化气氛里。Sumika 纤维的微结构是很小的 γ-Al_2O_3 晶粒（约 0.01μm）均匀地分布在非晶态的二氧化硅中。在大约 800℃时 SiO_2 开始软化，使其强度开始逐渐降低，到 1150℃时模量出现显著下降（Lesniewski 等，1990）。在大于 1150℃后，纤维只有很小的强度。Al_2O_3/SiO_2 纤维结构在 1127℃开始转变为莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$），并且在 1400℃下变得很活泼。图 2-27 和 2-28 给出了随着温度变化其强度和弹性模量的变化。

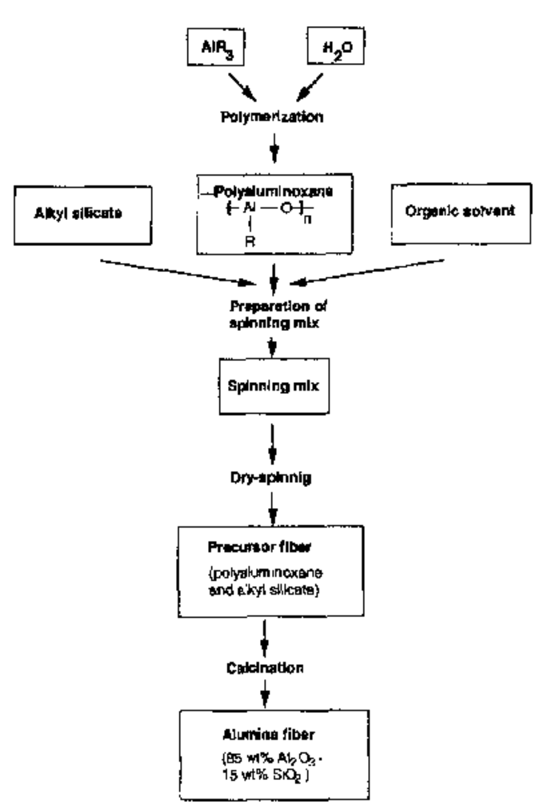


图 2-26 Sumika 氧化铝纤维的制造工艺步骤（引自 Abe 等，1982）

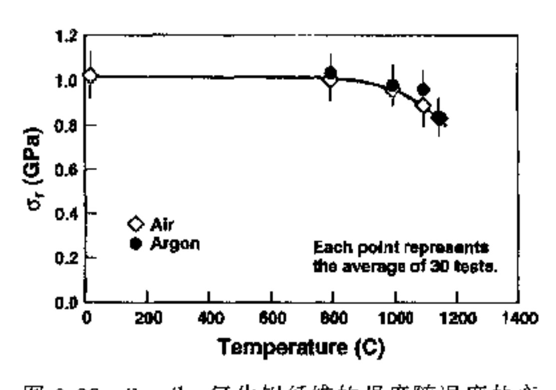


图 2-27 Sumika 氧化铝纤维的强度随温度的变化（引自 Lesniewski，Aubin 和 Bunsell，1990）

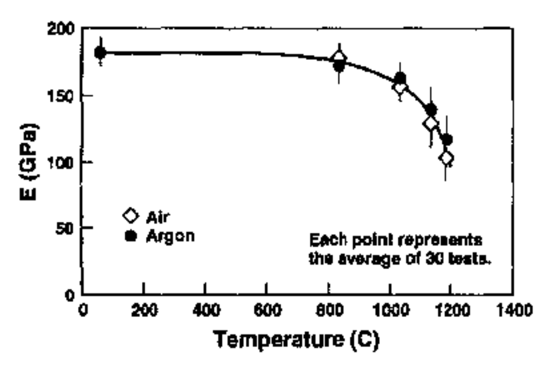


图 2-28 Sumika 氧化铝纤维的弹性模量随温度的变化（引自 Lesniewski，Aubin 和 Bunsell，1990）

· p. 66 ·

3M 公司以 Nextel 商标生产了一系列含有 Al_2O_3，B_2O_3，SiO_2 的氧化铝基纤维（Snowman 和 Johnson，1985；Johnson 等，1987）。直径 11μm 的 Nextel 纤维由溶胶-凝胶工艺制备，可用于不加油剂和加适当的油剂为了纺织处理。纤维是卵形，长轴几乎是短轴的两倍。

Nextel 321 包含 62%Al_2O_3，14%B_2O_3 和 24%SiO_2。它由铝硼化物晶体和一些在非晶硅化物中的莫来石组成，这使它可用到～1000℃的温度。在 Nextel 440 和 480 中，氧化硼的成分是逐渐降低的，而氧化铝增加。氧化硼的降低和氧化铝的增加促进了莫来石的形成，提高了弹性模量以及密度。Nextel 480 有 3－2 摩尔比的氧化铝与氧化硅，几乎全是莫

来石结构。细晶的莫来石产生了较好的强度和纤维的挠性。有报道 Nextel 480 用于陶瓷基材料中可耐 1300℃，服役温度高达 1200℃(Snowman 和 Johnson，1985)。Nextel 480 的室温强度高于 FP 或 PRD-166 纤维，部分原因是由于其直径小(Pysher 等，1989)。但是，在高于 800℃时，以上所有三种纤维都有显著的强度和模量下降，并且在 1300℃时都没有任何强度了。

2.7.5 多晶氧化铝短纤维

多晶氧化铝纤维也可以短纤维形式使用，例如 ICI 有限公司通过铝盐分解生产的 Saffil 纤维(Birchall 等，1985)。Saffil 纤维的平均直径约 3.5μm，成分为约 95%的氧化铝和 5%的氧化硅。纺织态的纤维一旦加热，η-氧化铝就作为第一结晶相出现，再在高温加热，导致 η-到 γ-和最后到晶粒大小约 500Å 的 δ-氧化铝的转变。纤维中也可能含有一些 α-氧化铝。

Saffil 纤维最初是以用作隔热材料的无规毡的无纺毯形式生产的。后来，有几厘米长的纤维形式才用作金属和陶瓷的增强体。

• p. 67 •

2.8 碳化硅和碳化硅基纤维

2.8.1 引言

碳化硅(SiC)由于具有高的强度和硬度，好的热机械稳定性以及比耐火氧化物低的密度和热膨胀系数，是陶瓷和一些金属增强体好的选择物。像一些金属和陶瓷一样，SiC 也具有令人感兴趣的氧化行为(Costello 和 Tressler，1986；Narushima 等，1989)。在有足够的氧存在时，例如在空气中，且在 1200℃以下，SiC 经历"被动"的氧化行为，根据以下反应，可形成稳定的 SiO_2 薄膜：

$$2SiC + 3O_2 \rightarrow 2SiO_2 + 2CO_{(g)} \tag{2-15}$$

SiO_2 薄膜充当扩散势垒，可显著地阻碍 SiC 的进一步氧化。但是，在低氧含量或者高温下，根据以下反应，SiC 呈现主动氧化

$$SiC + O_2 \rightarrow SiO_{(g)} + CO_{(g)} \tag{2-16}$$

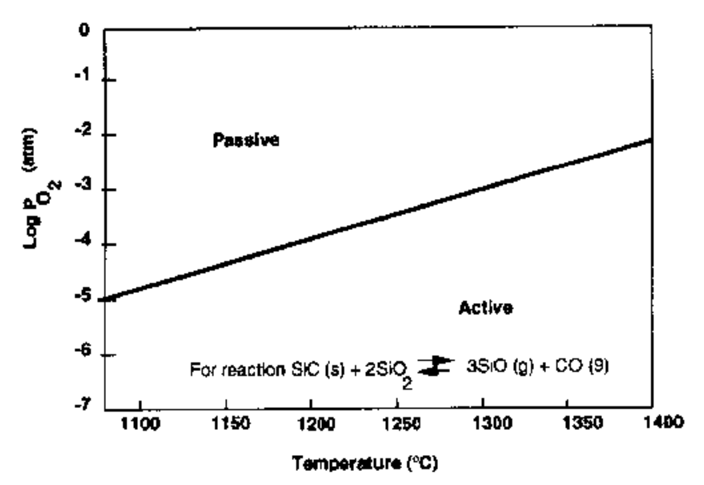


图 2-29 SiC 氧化行为的主动/被动转变(引自 Antill 和 Warburton，1971)

在这种情况下，稳定的氧化物薄膜不再发展，氧化速度随氧分压的增加而增加，直到氧的分压足够大而使主动/被动转变发生时，氧化速度才最后减下来。SiC 主动/被动氧化的条件如图 2-29 所示。图 2-30 示出了暴露于主动和被动热处理环境下，SiC 纤维的表面特征。在被动氧化的条件下，SiO_2 表面形成物使纤维表面光滑，而主动氧化则导致粗糙的有凹坑的表面。

• p. 68 •

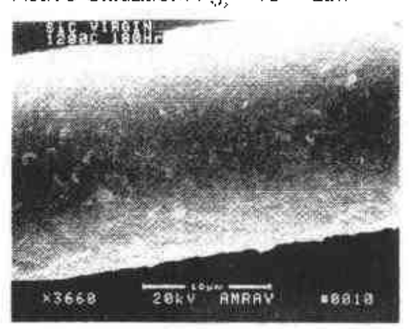
SiC 不容易烧结，因此，利用传统的无机物工艺生产纤维形式的 SiC 非常困难。目前，SiC 纤维的生产要么采用化学气相沉积(CVD)法，要么采用高分子先驱体法。自 20 世纪 60 年代中期以来，已有通过在钨或碳的基底上生长由 CVD 制得的 SiC 纤维单丝。这些纤维由于它们的化学计量 β-SiC 结构而呈现好的热机械稳定性，但具有较大的直径，这就限制了对陶瓷基复合材料增韧的有效性，并且排除了复杂几何形状的编织预制和近终形加工的可能性。先驱体法不仅在价格方面比 CVD 法更具有潜力，而且它是目前唯一一种制造细直径 SiC 纤维的方法。

Virgin SiC Fiber Heat Treated for 54 Hrs at 1200 C
Passive Oxidation, $P_{O_2} = 10^{-3}$ atm



(a)

Virgin SiC Fiber Heat Treated for 180 Hrs at 1200 C
Active Oxidation, $P_{O_2} = 10^{-8}$ atm



(b)

图 2-30　Nicalon SiC 纤维氧化后的表面外观。(a)被动氧化，(b)主动氧化(引自 Sands 和 Parvizi-Majidi，1992)

表 2-12 列出了目前可得到的商业和实验规模的 SiC 纤维和它们的性能。其中一些纤维的工艺、微观结构和热机械稳定性在以后讨论。

表 2-12　SiC 基纤维及其性能

牌　号	生产商	成分 (wt%)	直径 (μm)	密度 (g/cm³)	拉伸强度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)	热膨胀系数 (×10⁻⁶℃⁻¹)	延伸率 (%)
SCS-6	Textron	β-SiC	113	3.00	~3.8	~400	4.2	—
SCS-9	Textron	β-SiC	78	2.80	~2.9	~330	—	-
Nicalon(CG)	Nippon Carbon[a]	Si-C-O	12—15	2.55	2.97	193	4.0	1.5
Nicalon(HVR)	Nippon Carbon[a]	Si-C-O	12　15	2.32	2.93	186	—	1.4
Nicalon(LVR)	Nippon Carbon[a]	Si-C-O	15	~2.50	2.93	186	—	—
Carburandum SiC	Carburan dum	α-SiC	30—50	3.1	1.38	415	—	—
Dow Corning SiC	Dow Corning	β-SiC	8　10	2.9	2.28	393	~3.5	
X9-6371 HPZ	Dow Corning	57%Si 28%N-10%C-4%O	11	2.4	2.24	206	3.0	1.0
Tyranno	UBE Ind.	Si-Ti-C-O	8　10	2.35	3.38	193	3.10	—
Lox-M	UBE Ind.[b]	38%Si-2%Ti-50%C-10%O	8—10	~2.50	—		-	—

[a] Dow Corning 在美国销售；　[b] Textron Speciality Materials 在美国销售.

2.8.2 CVD 制造的 SiC 纤维

化学气相沉积 SiC 单丝最先由通用技术公司于 20 世纪 60 年代利用硼纤维的制造技术而制取的。但是，SiC 纤维的生产比硼纤维的生产价格要低，这是由于原材料便宜和沉积速度较快。1972 年 AVCO 公司开始了抗拉强度超过 3GPa 的 CVD 法 SiC 纤维的商业化生产(DeBolt 和 Krukonis，1973；DeBolt 等，1973)。这种早期的纤维利用直径为 12.5μm 的钨丝作为基芯材料。但是发现，由于钨和 SiC 反应生成 W_2C 和 W_5Si_3，而使钨芯限制了纤维的热稳定性。当纤维加热到 1000℃以上时，反应层随纤维的加厚而增加。这就导致了其强度的剧烈下降(DeBolt 等，1974；Crane 和 Krukonis，1975；Lindley 和 Jones，1975)。因此，钨基芯后来被碳丝基芯代替，这不仅提供给 SiC 较好的热机械稳定性，而且更便宜、更轻(钨的密度 ρ 为 $19g/cm^3$，而碳仅为 $1.8g/cm^3$)。

• p. 69 •

CVD 制得的 SiC 纤维是从硅烷气体和氢气的混合物沉积而成，这个工艺包括牵引电阻加热的 W 或 C 丝基芯通过圆柱状反应室，将混合气体引入反应室，反应且沉积 SiC 于温度一直保持在 1200℃以上的基芯表面。目前，SiC 纤维的生产在约 1350℃的温度下进行。生成纤维的反应速度、成分和结构主要取决于先驱气体的成分、压力与供给速度(Martineau 等，1984；Weiss 和 Diefendorf，1973)和沉积温度。高的沉积温度可加快生成速度，但是导致粗大的、脆弱的晶体结构；而低的沉积温度则伴随低的沉积速度与非晶纤维结构，这可以拥有高的初始强度，但在高温结晶时，则失去这种高初始强度。硅烷气体包括：甲基三氯硅烷(CH_3SiCl_3)，甲基二氯硅烷(Cl_2CH_3SiH)，乙基三氯硅烷($C_2H_5SiCl_3$)，四氯硅烷($SiCl_4$)，都被用作 SiC 沉积的反应气体。Cl_2CH_3SiH 提供了最快的生成速度，而且只需要低的沉积温度，但是由于纤维表面粗糙而具有低的抗拉强度(DeBolt 和 Krukonis，1973)。CH_3SiCl_3 或 $C_2H_5SiCl_3$ 能提供高强度、表面光滑的纤维，但是具有较低的生长速度。获得好的机械性能和快的沉积速度的一个折衷办法是利用硅烷气体的混合物而得到。

现在的 CVD-SiC 纤维利用一个 33～37μm 粗的碳基芯，包括热解碳涂层 1.5μm。热解碳层提供了好的热传导性，并且充当减缓来源于碳芯和 SiC 覆盖物之间热膨胀不匹配的工作应力的缓冲区(Nutt 和 Wawner，1985)。在 SiC 沉积的最后，通过改变工艺条件和反应气体的成分而给予纤维表面一层碳涂层，碳涂层使纤维表面的裂纹愈合，而使纤维的强度迅速增加(Cornie 等，1981)。它同时也提供了弱结合界面，而这对陶瓷基复合材料的韧性是很重要的。但是，碳涂层易由于快速氧化而损坏，而且它不适用于许多金属基体，因为在纤维/金属界面上常发生化学反应。由于这些原因，碳涂层常和 SiC 一起涂。目前一类 SiC 单丝是 Textron 公司生产的，牌号为“SCS”。这些纤维具有 C-SiC 涂层。可得到几种不同厚度和不同 C/Si 原子比涂层的 SCS 纤维。SCS-2 和 SCS-8 纤维最初是用于 Al 基而发展起来的。而 SCS-6 具有较厚涂层的纤维提供给较高反应性的 Ti 基材料(DeBolt 等，1982)。这些纤维的直径大约 140μm，这用于陶瓷基体的韧化太粗，但在 SiC 增强 CMCs 的界面研究中却提供了一个方便的模型系统。最近，Textron 公司发展了一种新纤维，直径只有 70μm，主要用于陶瓷基复合材料。

• p. 70 •

依照工艺条件，可以得到从化学计量的 SiC 到具有游离 C 和 Si 的 SiC 等不同成分的

SiC 纤维。游离 C 提供了自摩擦的阻力。SiC 有两种多晶型：α-SiC 具有密排六方结构，而 β-SiC 具有立方闪锌石结构。由 CVD 制得的 SiC 纤维主要是具有高密度的堆砌层错和微孪晶的 β-SiC。Wawner和 Nutt(Nutt 和 Wawner,1985; Wawner 等,1983)利用透射电镜研究了 CVD 制得的 β-SiC 纤维的微观结构后发现：β-SiC 柱状晶的生长方向与沉积的方向一致，而其密排面{111}垂直于沉积方向。这种纤维结构的一个有趣特点是在直径 80μm 处晶粒结构发生显著转变，如图 2-31。在 SiC 环内部的 β-SiC 柱状晶直径大约 40－50nm，而在外部的大约为 90－100nm。这种微结构的变化已归结于反应室的设计和工艺方法。

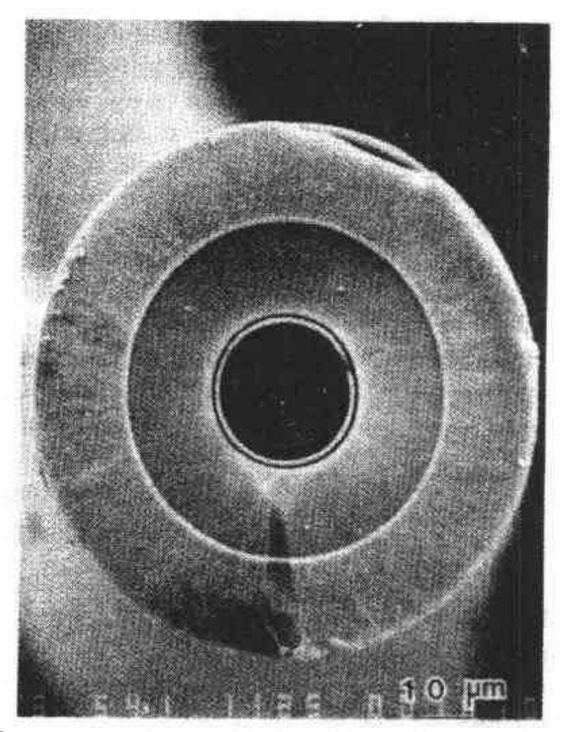


图 2-31 CVD 制得的 SiC 纤维的晶粒结构的转变（引自 Wawner,Teng 和 Nutt,1983）

SCS 系列纤维应用最广泛的是 SCS-6 纤维。SCS-6 纤维的成分和微观结构已经被 Ning,Pirouz 及其同事们

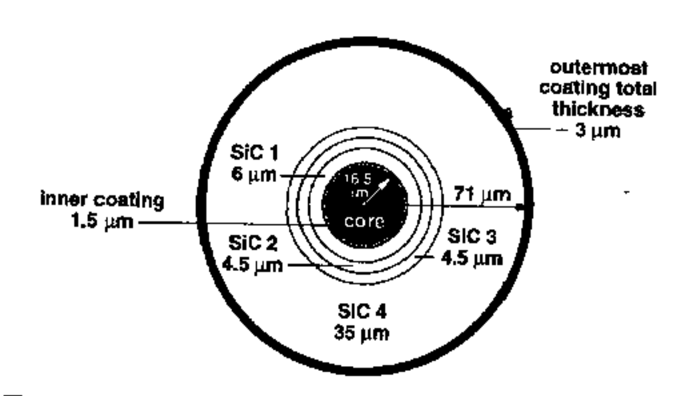


图 2-32 SCS 6 SiC 纤维的环形结构（引自 Ning 和 Pirouz,1991）

(1990,1991)利用透射电镜和扫描俄歇电镜详细地作过研究。他们发现，纤维包括如图 2-32所示的离心层，从纤维中心开始，芯结构(碳基底)包括尺寸大约 1－5nm 随机取向的紊乱区(TC)，下一层是热解 C 涂层(1.5μm)，也具有薄分层结构，但是，在这一层里的 TC 区大约为 30－50nm，择优取向于 c 轴，平行于径向。总厚度为 50μm 的 SiC 覆盖物包括四个显著的层，从一层到下一层的转变表现在晶粒尺寸的巨大改变和择优取向的程度。最明显的转变发生在 SiC-3 和 SiC-4 层之间。前三层，即 SiC-1，SiC 2 和 SiC-3 层，包括延长了的 β-SiC 微晶，长轴平行于〈111〉晶向，从中心向外移动，微晶逐渐变大并且和径向一致，紧毗邻热解碳层的微晶长度约为 5－15nm，在 SiC-3 层，微晶为微米数量级。晶粒的增大伴随着{111}面缺陷的增加，从 SiC-3 区到 SiC-4 区的转变以 β-SiC 晶粒的尺寸扩大两倍为标志。此时，缺陷已相当严重，且 SiC 的〈111〉晶面与径向对得更准。一个很重要的发现

是 SiC-4 层几乎是完美的化学计量碳化硅，而 SiC-1，SiC-2 和 SiC 3 区都具有 10%－20% 多余的碳。SiC 前三层间晶界的存在归功于从纤维中心向外的 Si/C 比率的逐渐下降。

• p. 71 •

SCS-6 最外碳化涂层包括三个明显的亚层(Ning 和 Pirouz，1991；Ning 等，1990；Pirouz 等，1989)：最外亚层是富碳层，包含从纤维表面向里，沿径向尺寸逐渐减小的 SiC 微晶；中间层是碳化游离硅薄层；第三层，也就是最里层，结构和第一层很相似。在所有的亚层里，碳具有螺旋层结构，平行于纤维表面的石墨面结合很弱。涂层中的螺旋状石墨层的不粘接性在陶瓷基复合材料中提供了一个所需要的弱界面。脱粘发生在中间游离亚层或在它与最内亚层的界面上，因为其它两亚层中的 SiC 微晶增强了碳层(Ning 等，1990)。在中间亚层里或其附近的脱粘是所需要的，而 SiC 壳层和最里涂层亚层的脱粘将导致涂层的完全剥离，而使纤维强度降低。

暴露于高温氧气情况下，最外涂层亚层的 SiC 微晶氧化成 SiO_2，这样可避免其进一步氧化。DiCarlo(1989)注意到，在 30 分钟以内纤维暴露在 100%的氧气中直到 1200℃，碳成分并不受很大的影响。他更进一步说，碳层在氩气处理时直到 1400℃完全不受影响。但是，同直接氧气处理相比，900℃以上的氩气预处理，随之 100%的氧气处理，加速了碳的腐蚀。有人指出，900℃以上的氩气处理可引起最外涂层亚层富碳，而消除了 SiC 颗粒的保护作用。

• p. 72 •

2.8.3 高分子制造的 SiC 基纤维

1975 年，Yajima 及其同事提出了一种用高分子先驱体纺丝制造 SiC 基纤维的新工艺(Yajima 等，1976a，b，1978；Hasegawa 等，1980；Hasegawa 和 Okamura，1983；Yajima，1985)。经过对最初工艺的改进，高分子制造 SiC 多丝于 1978 年可实验室规模生产。1981 年，日本碳公司以每股 500 丝的连续形式开始了这种纤维的商业化生产，商标名"Nicalon"。

生产 Nicalon SiC 纤维的主要流程如图 2-33 所示。二甲基硅烷(DMPS)通过原材料在 N_2 气氛下约 130℃的熔融 Na 中的脱氯而得到。DMPS 在氩气气

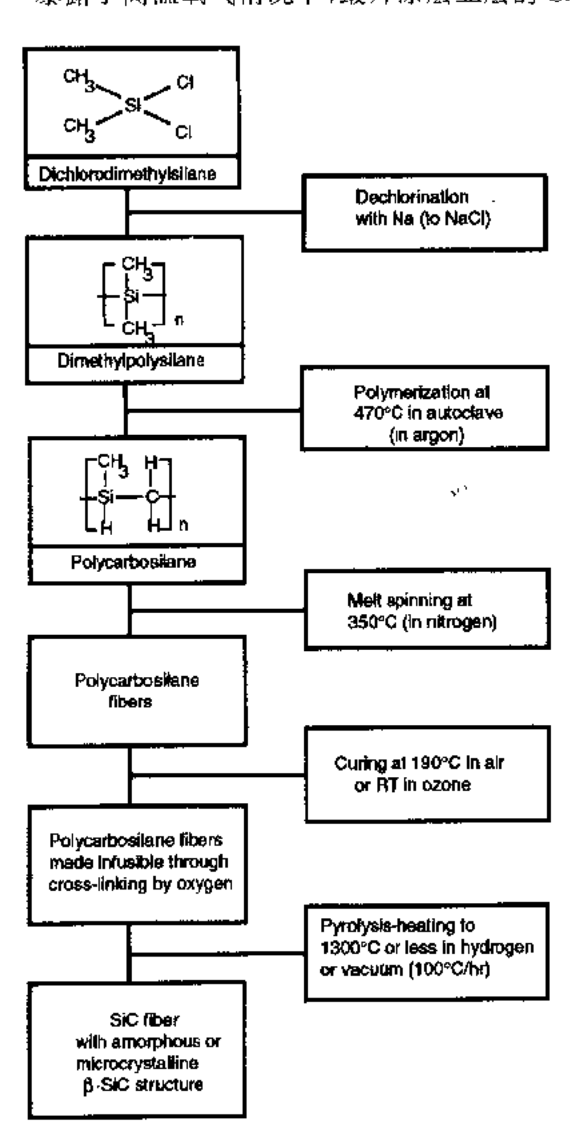


图 2-33 Nicalon SiC 工艺的步骤(引自 Andersson 和 Warren，1984)

氩下高压釜中加热到450—470℃聚合成聚碳硅烷(PCS),PCS的分子量在450—470℃温度范围内随处理温度的提高而显著增加。PCS的分子量对生成的SiC纤维的性能有很重要的影响。目前,通常采用的平均分子量为1500。随后,采用真空蒸馏处理直到280℃以去除不需要的低分子量的PCS成分,在N_2存在的情况下,PCS在350℃熔融纺丝成连续的高碳硅烷纤维。为了提高PCS聚化物熔体的熔融纺丝性能,以减少纤维的直径,加少量的苯基氯硅烷到原材料中,可以促进PCS中的链状分子结构,使纤维直径减少30%。

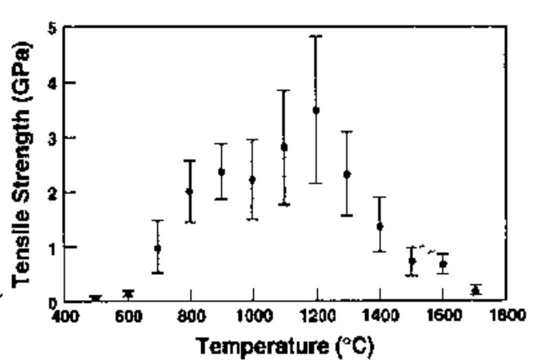


图2-34 Nicalon SiC纤维的强度随热解温度的变化(引自Yajima,1985)

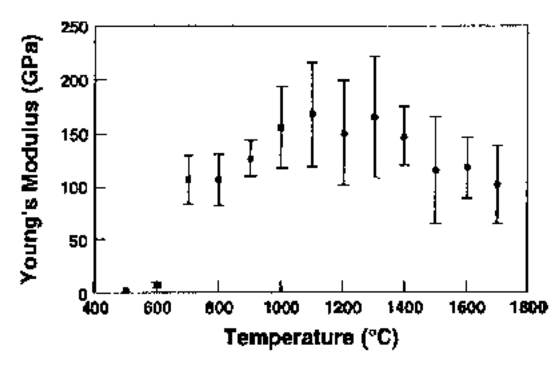


图2-35 Nicalon SiC纤维的杨氏模量随热解温度的变化(引自Yajima,1985)

· p. 73 ·

熔纺而成的PCS纤维然后在空气中固化30min,温度不超过200℃,从而通过O_2导致PCS聚合物链的交联,这对随后的高温热处理时防止纤维的熔化是很必要的。固化的纤维在N_2或真空中加热到1200—1300℃时最后转变成SiC。热解温度对SiC纤维的微观结构和性能有深远的影响(Yajima,1985)。最大抗拉强度约在1200—1250℃时得到,而杨氏模量依赖于处理温度,如图2-34和2-35所示。从900—1500℃热解的SiC纤维X射线粉体衍射谱表明温度不超过1000℃时纤维具有非晶结构(图2-36)。超过1000℃时,SiC向β-SiC的结晶就会发生。超过1300℃时,纤维的结晶和晶粒长大就变得很严重,同时,伴随着纤维强度的下降。

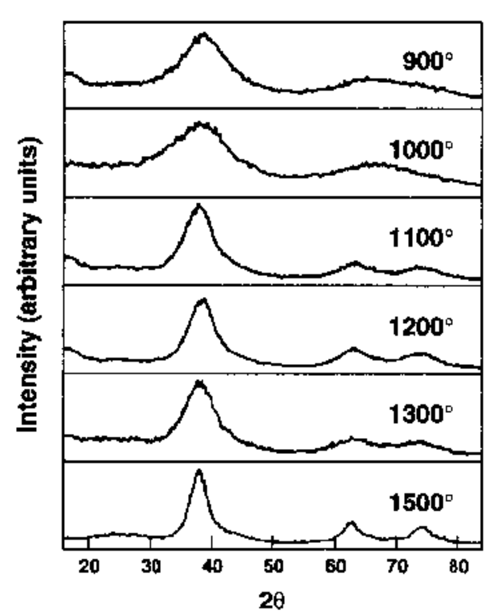


图2-36 Nicalon SiC纤维在不同温度热解后的X射线衍射谱(引自Yajima,1985)

· p. 74 ·

因此,Nicalon纤维生产时是非化学计量成分,含有SiC、SiO_2和游离C。SiO_2的存在是Nicalon纤维与用CVD制得的SiC纤维相比具有低杨氏模量的原因。氧气主要是在固化处理时引入的。最初实验阶段的纤维具有64% SiC,15%C和21%SiO_2(重量百分比)(Yajima,1979)。日本碳公司已经生产出几代氧含量不断降低而微观结构稍微改变的Nicalon纤维。目前,商业生

产的 Nicalon 纤维包括用于高温机械性能的陶瓷级(CG),高体积电阻级(HVR)(低介电常数纤维)和低体积电阻级(LVR)(高导电系数纤维)。低氧成分具有高热稳定性的 Nicalon 纤维近来已研制出但还未商业化(Okamura 等,1988,1989)。这种纤维在 2.8.4 节讨论。几代陶瓷级 Nicalon 纤维和尚处于实验阶段的低氧纤维的标称成分如表 2-13 所示。早期制造的标准级别的 Nicalon 纤维是完全的非晶结构,而陶瓷级纤维在非晶基体上包含有非常细小的 β-SiC 微晶,尺寸为 1.7—2.5nm(Simon 和 Bunsell,1983,1984;Okamura,1987;Sawyer 等,1985,1986)。连续的非晶相是氧-硅-碳化物 $SiC_aO_b(a+b=4)$,并且控制纤维的模量和失效性能(Lipowitz,1991;Sawyer 等,1987)。β-SiC 微晶的尺寸不仅依赖于热处理的温度而且依赖于先驱体 PCS 的平均分子量(Hasegawa 和 Okamura,1983;Hasegawa,1989,1990)。强度更高、更硬的纤维可通过大 PCS 分子量而得到。Laffon 等(1989)以及 Maniette 和 Oberlin(1989)通过 TEM 研究纤维的微观结构,表明过量碳是以呈螺旋状纳米微晶的形式存在。采用 X 射线衍射技术,Lipowitz 等(1990)发现约 5%—20%的小孔洞存在于高分子制得的 Si-C-O(Nicalon)和 Si-C-N-O 纤维中。这些孔洞的直径在纳米数量级上。随热解温度的增加,孔洞的平均尺寸增加,孔洞的体积分数降低。同完全致密的纤维相比,孔洞降低了密度和弹性模量。纤维表面的俄歇扫描深度像表明纤维具有约 60nm 厚的富碳层(Lipowitz,1991)。

表 2-13 Nicalon 纤维的成分[a](Takeda 等,1991)

纤维	Si	C	O	H
陶瓷级	1.00	1.29	0.38	0.10
低氧	1.00	1.31	0.02	0.05

[a]原子比。

Nicalon 纤维的直径从 10um—20um 不等,大多数直径为 15um。Yajima(1985)的研究表明纤维的强度和弹性模量随纤维直径的增加而迅速下降。平均强度约为 2.9GPa,杨氏模量约为 190GPa,密度约为 2.55g/cm³。由于结构中存在 SiO_2 和 C,其密度低于化学计量的 β-SiC(3.16g/cm³)。纤维的强度随测试样品标规长度的改变是由于裂纹分布所致。通过测量实验室和商业生产的纤维标规尺寸为 2—300μm[1],Andersson 和 Warren(1984)发现纤维的强度较好地符合以下关系:

$$\sigma_{fu} = 8.12 - (\ln L / 7.8) \tag{2-17}$$

式中,L 是标规尺寸。Simon 和 Bunsell(1982)也发现了用于商业纤维的类似的关系,只不过计算出的强度稍低。

• p.75 •

温度超过约 1200℃时,Nicalon 纤维严重热降解。Nicalon 纤维在不同环境下的热稳定性和强度的损失已被许多研究者所研究(Mah 等,1984;Clork 等,1985,1986,1987;Pysher 等,1989,Bibbo 等,1991)。在非氧化环境,如氩气、氮气或真空下,强度的损失是严重的,在这些环境下,被认为是 β-SiC 发生结晶、晶粒生长,孔洞结构也进一步发展(Clark 等,1985,1986,1987)。Si-C-O 系在温度高于 1200℃的非氧化环境下,热机械不稳定性是由于

1) 原书有误,应为 2—300mm。——译者注

下列碳降解反应造成的(Lipowitz，1991；Luthra，1986)：

$$
\begin{array}{ll}
SiC + 2SiO_2 \rightarrow 3SiO + CO & 3C + SiO_2 \rightarrow SiC + 2CO \\
C + SiO_2 \rightarrow SiO + CO & 2C + SiO \rightarrow SiC + CO
\end{array}
\qquad (2\text{-}18)
$$

纤维中的氧和过量的C反应产生CO气体和一些SiO气体。这种内部的氧化过程伴随着纤维减重和纤维中的孔洞的发展，研究表明纤维中的游离碳颗粒由于阻碍晶粒的蠕变和生长而提高纤维热机械稳定性(Catoire等，1987)。一旦碳被除去，纤维在氩气中高温1200℃时效过程中，可观察到β-SiC微晶的晶粒生长(Bibbo等，1991)。Luthra(1986)进行的热动力计算和Mah等(1984)进行的实验研究表明，在高于1200℃时，CO气体是Nicalon纤维内部氧化主要的分解产物。Bibbo等(1991)研究了陶瓷级Nicalon纤维在1300℃时不同CO分压下的热处理，发现在CO中处理时，纤维仍保留其75%的强度，而在氩气中处理时只保留25%的强度。

纤维在氧化环境，例如空气中时效时，其强度损失不是很严重而且重量增加。这归功于稳定的SiO_2薄膜的形成，这种薄膜可充当SiO和CO气体扩散的势垒，因此，使氧化变慢，使游离碳的消耗变慢(Mah等，1984；Clark等，1985，1986，1987)。Mah等(1984)指出在空气中1300－1400℃时效2小时比1200℃时残留强度高。这和高温范围内SiO_2外壳的较好形成有关。Clark等(1987)研究了Nicalon纤维在1800℃不同氧含量的O_2/He气氛中暴露12小时后的氧化行为。当在氧含量为8ppm情况下进行热处理时，他们发现随着β-SiC晶粒生长和纤维强度的巨大下降，纤维减重。这是纤维活性氧化的特征。当氧含量大于100ppm时，纤维增重，这是由于保护性的SiO_2层的形成，同时发现强度减少并不严重。SiO_2层的厚度随着氧含量的增加而增厚。这种结果表明存在一个最优的SiO_2厚度，在此厚度以下，扩散控制不足，而在此厚度以上，纤维和SiO_2之间热膨胀错配度引起的残余应力变得很大，足以使SiO_2层开裂。高温产生的较厚的具有保护性的SiO_2带来的益处一定程度上会被超过1400℃时产生SiO_2的方晶石的结构抵消(Clark等，1985，1986，1987)。当冷却到室温时，方晶石大约在250℃经历一个方晶石→α-方晶石的相变。这个相变伴随着体积的变化而导致SiO_2层开裂。

• p. 76 •

比Nicalon具有更好的热稳定性的纤维已由Ube工业公司生产，即商品名为“Tyranno”的Si-Ti-C-O纤维(Yamamura等，1988)。高分子的合成和热解已经被Yajima等和Okamura(1987)所描述。Tyranno纤维用熔融纺丝法生产，聚钛硅烷的热解工艺类似于Nicalon纤维。聚钛硅烷通过四异丙醇钛等钛化合物与聚硅烷的交联而形成，且很容易浇注成纤维形式。添加1.5wt%－4.5wt%的钛以提高纤维的热稳定性。据报道，Tyranno纤维在1300℃以下主要是非晶结构(Yamamura等，1988)。它具有约1.4%－1.7%的断裂应变，这比Nicalon纤维的断裂应变大得多。但是，对Tyranno纤维在玻璃陶瓷基体中热稳定性的研究表明，它同Nicalon纤维相比则更不稳定，更具反应性(Brennan，1991)，其原因在于Tyranno纤维具有较高的氧含量(～20at%)。Fischbach等(1988)研究了Tyranno纤维室温下和经过在N_2气氛下1300－1350℃热处理后的微观结构和机械性能。他们报道，热处理后纤维的强度和模量大幅度降低，同时，微晶尺寸几乎变大到2倍。

2.8.4 SiC基纤维的近期发展

Nicalon纤维和CVD制得的SiC纤维在陶瓷基复合材料中不能忍受持续的高温暴

露,阻止了追求高温 SiC 纤维的研究热潮,所有这些努力都没有产生一种商业化的纤维。包括近期发展的一种低氧成分的 Nicalon 纤维(HiNicalon 纤维)在内。前面已讲过,商业 Nicalon 纤维的热不稳定性是由于在纤维的生产氧化过程中带入的约 10wt%的高氧成分(Clark,1985)。Okamura 等(1988,1989)以电子束辐射固化代替氧化固化,已经成功制备出约 0.4%的低氧成分纤维。据报道低氧成分纤维有 2.8GPa 的强度和 270GPa 的弹性模量,远远高于陶瓷级纤维(Takeda 等,1992)。Takeda 等(1991,1992)比较了低氧成分纤维和氧化固化陶瓷级纤维的热稳定性:纤维置于氩气中 1500—2000℃范围内暴露 1h 和 10h,陶瓷级纤维发生大幅度的化学成分变化及严重的结晶,而低氧纤维仍完全保持其化学成分,且直到 2000℃其微晶尺寸才增加 10 倍。Toreki 等(1992)已经报道了低氧成分的益处,他们采用聚碳硅烷和干纺处理及随后的聚合物纤维的热解制备出氧含量低于 0.2wt%的连续 SiC 纤维。

Ube 工业公司也已经发展了一种 Si-Ti-C-O 纤维,具有低氧成分(~13wt%),因此,比 Tyranno 纤维更耐高温。新纤维以 Lox-M 的商标名面市,其直径范围为 8.5~11μm,每束纤维从 400—1600 根丝不等。非晶纤维的微观结构包括非常细小的 β-SiC(<0.04nm)和弥散的尺寸小于 0.2nm 的 TiC 颗粒(Brennan,1991)。

· p.77 ·

在 Dow Corning 的主要研究工作采用有机硅聚合物的熔融纺丝及高温热解(>1600℃)得到近化学计量的 SiC 纤维。这种纤维包含有 95%以上的 β-SiC,微晶尺寸为 30—40nm。

另一进展之一是 Frechette 及其合作者(1991)在 Carborundum 公司制造的烧结 α-SiC 纤维。这种纤维通过超微 SiC 粉体在聚合物粘结剂中烧结连续生产。纤维直径 25—100μm,平均强度约 1GPa。α-SiC 纤维在空气中加热到 1550℃保温 4 小时,其强度几乎无损失。

2.9 氮化硅基纤维

聚合物先驱体工艺对生产的纤维成分及微观结构提供了较大的灵活性(Lipowitz,1991;Okamura,1987;Okamura 等,1988)。除以上讨论的 SiC 纤维外,连续的 Si_3N_4 纤维(Okamura 等,1987)、$Si_3(N,C)_4$ 纤维(Legrow 等,1987;Penn 等,1982)和 SiO_2 纤维(Okamura,1987)已经通过有机硅聚合物的合成和热解生产出来了。但到写稿为止,这些纤维还未商业化。

Dow Corning 公司从氢化聚硅氮烷(HPZ)生产的碳、氮化硅纤维的通常成分为 60.0wt%Si,32.6wt%N,2.3wt%C,2.2wt%O。HPZ 聚合物是通过三氯硅烷和三乙基二硅氮烷反应合成,然后纺成纤维。这种准陶瓷纤维在饱和三氯硅烷、蒸气的无氧氩气中固化,以氯硅烷交联的固化纤维在流动的高纯 N_2 中于 1200℃以下热解形成 $Si_3(N,C)_4$ 纤维。形成的 $Si_3(N,C)_4$ 纤维直径范围从 10—12μm,抗拉强度约 2.8GPa,模量约 180GPa。纤维微观结构包括非晶的碳氮化硅及约 5%的螺旋状结构的纳米碳微晶。纤维是非完全致密的,约包含 20vol%的显微孔洞。纤维带有厚约 0.5nm 的表面层,同纤维内部均匀的 Si-C-N-O 成分相比,表面层富氧贫氮。研究报道,HPZ 纤维在低于 1400℃空气中测量,和

Nicalon 纤维、Tyranno 纤维行为类似，即超过 1200℃时，强度、模量大幅度下降(Lipowitz，1991)。

Okamura(1987)等已经从聚硅烷中制得了连续的 Si_3N_4 和 Si-N-O 纤维。制备 Si_3N_4 纤维时，对熔融纺丝的聚硅烷纤维采用电子束辐射固化，而在制备 Si-O-N 纤维时则采用氧化固化。交联的准陶瓷纤维随后在 NH_3 中加热到 1400℃，得到 Si_3N_4 纤维和 Si-O-N 纤维，直径 11－13μm。不同温度的 X 射线研究表明这两种纤维在 1300℃以下全部是非晶的，但在高温时结晶成 α Si_3N_4 纤维。对 Si_3N_4 纤维来说，1300℃时强度和模量达到最大，强度约 1.0－1.5GPa，模量约 100－130GPa，超过此温度其性能大幅度下降，且由于 α-Si_3N_4的结晶，在 1400℃时强度几乎为 0。Si-O-N 纤维的强度和模量取决于其固化过程中引入的氧含量。在 160℃(O/Si＝0.36)固化的纤维有最高的强度、模量和热稳定性。这种纤维具有比 Si_3N_4 纤维高的强度和模量。

• p. 78 •

2.10 晶　　须

2.10.1 引言

晶须为单晶增强体，通常长径比超过 20。晶须高度的结构完整性起源于其单晶体形貌和小的直径(通常为亚微米级)。这就赋予晶须很高的杨氏模量和强度，可达到通过 Orowan(1949)机制计算的材料的理论强度

$$\sigma_{max} = \left(\frac{E\gamma}{\alpha_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2-19}$$

式中，E 为杨氏模量，γ 为每单位面积的表面能，α_0 为原子面的平衡间距。碳晶须在所有现有的增强体中具有最高的比强度和比杨氏模量。晶体的无缺陷性也形成较好的蠕变阻力，因此，同它们的同类纤维相比，晶须具有较好的高温性能。许多种陶瓷纤维已经被制出，主要用于陶瓷和金属基体中。一些晶须及其性能列于表 2-14。向单位陶瓷中添加晶须可通过各种机理提高其韧性，这包括裂纹偏离、晶须搭桥及晶须的拔出。据报道，Al_2O_3 通过添加 SiC 晶须其韧性提高 3－4 倍(Wei 和 Becher，1985；Tiegs 和 Becher，1987)。

表 2-14　晶须及其性能

材料	牌号	相	生产商	直径 (mm)	密度 (g/cm³)	热膨胀系数 ($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)	杨氏模量 (GPa)	拉伸强度 (GPa)	长度 (mm)
SiC	Silar SC-9	α	ACMC	0.6	3.2	4.7	689	6.89	10－80
SiC	SCW	95%β-5%α	Tateho Chemical	0.05－0.2	3.21	4.4－4.7	483	20.68	10－40
SiC	Tokama	β	Tokai Carbon	0.1－0.5	3.19	—	400－700	3－14	50－200
SiC	VLS	β	Los Alamos	5－6	—		578	8.40	～5000
SiC	Versite	—	Versar	1－5	—	—	～560	～11	至 3000
Si_3N_4	SNW	＞97%α	Tateho Chemical	0.2－0.5	—	—	—	—	50－300
Si_3N_4	Versite	—	Versar	—	—	—	～245	～5.6	—
C	—	—	NiK K.so	＜10	—	—	—	—	至 2000
SiO_2	XPVI	非晶	J. M. Huber Corp.	至 0.02	2.25	—	—		10－20 (长径比)

尽管晶须通常非常短，但由于直径很小，所以它们拥有大的长径比，通常超过 20，因此是有效的增强体。对强度来说，晶须直径也是一个很重要的参数，增加直径也就增加了缺陷存在的几率，因此降低了其强度。

作为单晶，大多数晶须具有非圆横截面。横截面的形状依赖于晶体结构和晶须的生长方向。因此，它可能是三角形的、六方形的、菱性的或别的形状。对非圆横截面，晶须的直径定义为横截面积的平方根。晶须的形状影响整个晶须/基体界面区以至于复合材料的性能。

具有亚微米级直径的晶须可能造成类似于石棉的潜在的对身体健康的危害（Bogoroch 和 Luck，1988）。直径小于 1μm 和长径比大于 5 的石棉纤维能引起眼睛、皮肤和肺系统的疾病，甚至导致肺炎和癌症。因此，在处理干晶须和对晶须增强复合材料进行机械加工时，必须采取预防措施。

· p. 79 ·

2.10.2 碳化硅晶须

目前，在晶须增强复合材料中，SiC 晶须应用最广泛。它们已应用于陶瓷基体，包括 Al_2O_3（Shalek 等，1986）和 Si_3N_4（Buljan 等，1987），及金属基复合材料（Arsenault 和Fisher，1983；Webster，1982）。

SiC 晶须有两种晶型：α 和 β。一些晶须包含有这两相，SiC 的面心立方结构为 β-SiC，六方和菱方结构的称 α SiC。商业生产的 β-SiC 晶须的力学性能通常优于 α-SiC 晶须。这可能是由于 β 型晶须较少的结构变化及较好的稳定性。

SiC 晶须的生产有许多种工艺，制造的晶须的物理性能主要取决于制造方法，表现为直径、长度、晶体结构的变化，SiC 晶须的性能在表 2-14 中给出。一种制造方法是化学气相沉积，在这种方法中，通过甲基三氯硅烷在高温下氢的还原作用而使 β-SiC 晶须沉积在碳的基底上。先进复合材料公司（从前的 ARCO Metals）通过稻壳的热分解制造了一种主要是 α-SiC 的晶须，商品名为 Silar SC-9（Lee 和 Cutler，1975）。稻壳含有约 15％－20％的 SiC，此方法对 SiC 晶须来说价格便宜，来源丰富。亚微米晶须通过先在 700－900℃加热稻壳，随后在流动的惰性气体中 1300－1500℃加热而制得。SiC 的最大含量为 60％，当中只有 10％－15％是以晶须的形式存在，残留物是以 SiC 颗粒存在（Bowman 和 El-Rahiby，1991）。最近，高含量 SiC 晶须也被 Krishnarao 等（1992）制造出来，他通过稻壳在单一的真空热解工艺中

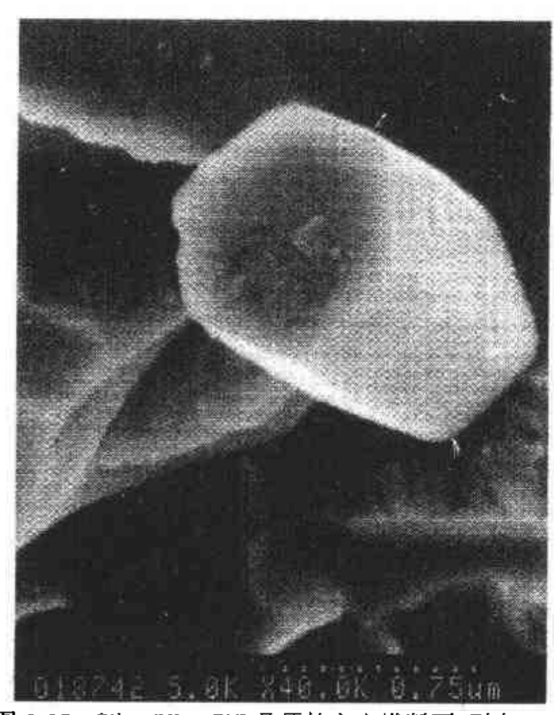


图 2-37　Silar SC-9 SiC 晶须的六方横断面（引自 Wereszczak 和 Parvizi-Majidi，1991）

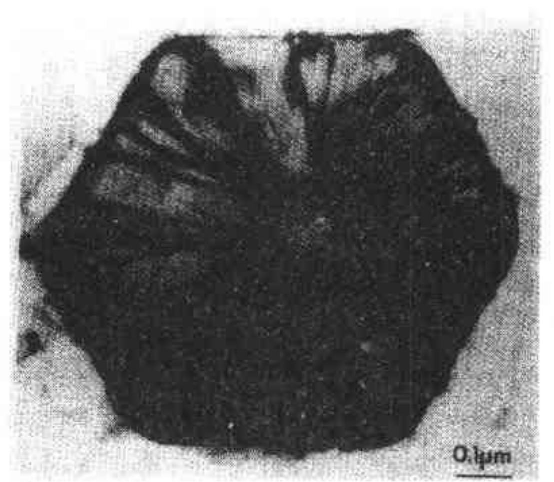
直接热解而制得 SiC 晶须。在稻壳的直接热解工艺中，这些研究者已经验证了四种有竞争力的反应过程：(i)SiC 晶须的形成；(ii)SiC 多晶的形成；(iii)非晶 Si 的结晶；(iv)石墨从非晶碳中析出。

• p. 80 •

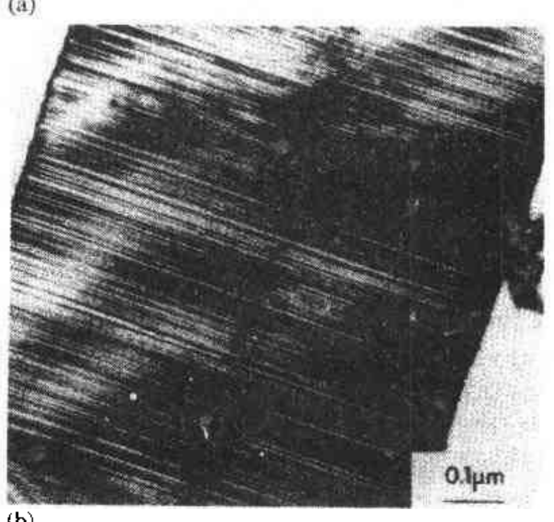
稻壳晶须的横截面具有六方特点，如图 2-37 所示。Sharma 等(1984)和 Nutt(1984)已经详细研究了这些晶须的结构和化学特点。研究发现，晶须具有高密度的垂直于晶须轴的密排面上的面缺陷。缺陷导致垂直于晶须轴的层状 α 和 β 晶型的形成。晶须的芯部通常充满尺寸范围从 1－20nm 的孔洞，同时具有部分的位错。图 2-38 示出了 Silar SiC 晶须的缺陷结构。

• p. 81 •

LaTorre 等(1987)采用傅里叶红外反射光谱(FT-IRRS)法研究了 Silar SC-9 晶须在氧化条件下的热稳定性。他们报道，晶须在 1000℃以下加热 5h 后少量氧化；在 1000℃加热 96h 导致晶须的部分氧化和非晶 Si 的形成。晶须在 1300℃暴露 24h 后大量氧化，同时出现非化学计量比的晶体 Si。相同的 Si 相在 1500℃可同样观察到，此时晶须只暴露 1 小时就已严重氧化。



(a)



(b)

图 2-38 Silar SC-9 SiC 晶须横断面上的缺陷结构 (a)垂直(b)平行于晶须轴(引自 Nutt，1984)

另一种生产 SiC 晶须的方法是气-液-固(VLS)工艺，其最初由 Merz(1960)，Wagner 和 Ellis(1965)在 60 年代提出，后来又被 Milewski 及其合作者发展(Shyne 等，1986；Milewski 等，1985)。VLS 工艺已被 Los Alamos 国家实验室采用，最近又被 Carborundum 公司用来制造 β-SiC 晶须。过去 25 年来关于 VLS 工艺进展的总结已被 Hollar 和 Kim(1991)给出。图 2-39 示出了 VLS 工艺用于 SiC 晶须生长的过程。一层不锈钢催化剂颗粒放在石墨基底上。温度加热到 1400℃以上，不锈钢颗粒熔化在石墨平面上形成液态催化剂球。SiO(通过用碳还原 SiO_2 而得到)、甲烷及 H_2 的混合气体通过液态金属球的上部，Si 和 C 被液态催化剂从气体中萃取。液态铁中 Si 和 C 过饱和，SiC 析出，并且在催化剂球和基底中间以棒状单晶的形式生长。当晶须生长时，它使球浮起，脱离基底。这样，晶须几乎全部以面心 β 相生长，生长轴沿〈111〉方向。该晶须有圆三角形状横截面，

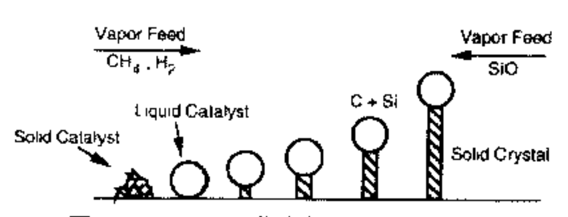


图 2-39 VLS 工艺生长 SiC 晶须示意图(引自 Milewski 和 Katz，1987)

有效直径为0.5－1.0μm，长度从1mm到几厘米。VLS生长的SiC晶须包含有低含量的缺陷，因此，比从稻壳制造的晶须的强度及热传导性较高。

Petrovic等(1985)通过直接实验测量了VLS SiC晶须的抗拉强度和杨氏模量，发现其性能具有很大的离散性。强度随晶须长度增加而降低，服从韦布尔分布，韦布尔模数为1.77(见2.2节)。晶须直径区别很大，导致性能的离散性。平均强度8.4GPa，最高强度23.74GPa，是SiC理论强度46.3GPa的一半。作者预测面心SiC沿〈111〉晶向的杨氏模量为511GPa。实验确定的平均模量为581GPa约高15%。

· p.82 ·

晶须表面化学和形貌特性影响复合材料的制造和性能。Karasek及其合作者(Karasek，1989；Karasek等，1989，1991)利用X线光电子能谱仪(XPS)和扫描隧道电子显微镜(STEM)研究了不同来源商业SiC晶须的化学特性和形貌。他们发现所有晶须在本体成分中都含有一定量的C。这些研究者考察了4类晶须表面化学特性：(1)高氧(＞20at%)表面层，类似SiO_2，晶须早期的主要产品没有采用HF酸去除SiO_2表面层；(2)低氧(＜20%，＞10%)表面层，类似Si-O-C玻璃(黑玻璃)；(3)高氧表面层，类似Si-O-C玻璃；(4)碳氢化合物占统治地位的表面层。

所有的商业SiC晶须都包含有颗粒，颗粒的含义是指长径比＜5。通常颗粒尺寸范围从亚微米级到＞50μm。Lee和Sheargold(1987)采用光学显微镜配合湿筛分析，测量了SiC晶须的颗粒含量。他们发现在不同的制造者制造的晶须中颗粒含量从19%到46%。作者进一步研究了颗粒含量对SiC_w/硼硅酸盐玻璃复合材料弯曲强度和断裂韧性的影响，发现商业晶须中的颗粒含量并不明显地使复合材料力学性能降级。

考虑到晶须和陶瓷粉末混合均匀的困难及处理微小晶须时潜在的对身体健康的威胁，有人试图在陶瓷基体中原位形成β-SiC晶须。Wang和Fischman(1991)采用Si_3N_4和石墨在氩气中反应，在Si_3N_4基体中原位生成β-SiC晶须，β-SiC在1400－1450℃开始形成。晶须呈针状，长度和直径随温度而改变。生成相取决于原材料中的Si_3N_4/C的比例和工艺温度。这种“Chemical mixing process(化学混合工艺)”工艺随后被Yamada等(1988)用来制备原位生成SiC_w/Si_3N_4复合材料。Jagota和Parvizi-Majidi(1990)采用溶胶-凝胶工艺制造莫来石基体中的SiC晶须原位生成复合材料。这是通过混合莫来石先驱体溶胶和掺杂C的Si凝胶及在1400℃以上结晶而得到的。

2.10.3 氮化硅晶须

像SiC晶须一样，Si_3N_4晶须也有两种晶型：α-Si_3N_4具有三棱结构，β-Si_3N_4具有六方结构。晶须呈羊毛状，平均直径10μm，或呈小直径的针状。α-Si_3N_4晶须采用生产SiC晶须的VLS工艺制造，只不过甲烷被氨水所代替。

2.10.4 氧化物晶须

蓝宝石(α-Al_2O_3)晶须已经以羊毛状、带状、针状制造出来，晶须直径1－3μm。蓝宝石晶须的强度随晶须直径的增加而降低(Milewski和Katz，1987)。当表面裂纹被化学抛光，例如用磷酸作抛光剂时，其强度大幅度上升(Bayer和Cooper，1967)。

· p.83 ·

芯部带有 Si 的非晶 SiO_2 蜘蛛网状晶须近来已被 J. M. huber 公司商业化，注册名 XPV1(Milewski 和 Katz，1987)。蜘蛛网状晶须被定义为直径<0.1μm 纤维状单晶材料。XPV1 晶须直径约 10nm。这些晶须状的纤维由于尺寸小而可望具有极高的强度，已证明在增强高分子基体材料时非常有效，在这种环境下，可单独使用，也可和大直径纤维混用。

2.11 结 束 语

许许多多的纤维和晶须已被发展作为高分子基、金属基、金属间化合物基或陶瓷基材料的增强体。这一章对已有的商品化和处于发展规模的纤维和晶须增强体的合成、制造、结构和性能提供了一个概况，叙述尽可能全面和准确。但是，纤维的发展，特别是用于高温复合材料的纤维的发展十分活跃，非常有竞争力，这使得这个专题的综述不可能非常详尽和深入。

2.12 参考文献

Abe, Y., Horikiri, S., Fujimura, K., Ichiki, E. (1982), in: *Proc. 4th Int. Conf. on Composite Materials, ICCM-IV:* Hayashi, T., Kawabata, K., Unekawa, S. (Eds.), Tokyo, Japan, p. 1427.

Andersson, C. H., Warren, R. (1984), *Composites 15,* 16.

Antill, J. E., Warburton, J. B. (1971), *Corrosion Science 11,* 337.

Arsenault, R. J., Fisher, R. M. (1983), *Scr. Metall. 17,* 67.

Bacon, R., Tang, M. (1964), *Carbon 2,* 221.

Bahl, O. P., Mathur, R. B., Seth, R. L., Dhami, T. L. (1980), at: *Carbon '80, 3rd Int. Carbon Conf.,* Baden-Baden, F.R.G.: Preprints, p. 602.

Barham, P. J., Keller, A. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 2281.

Basche, M., Fanti, R., Galasso, F. (1968), *Fibre Sci. Technol. 1,* 1.

Basche, M., Fanti, R., Galasso, F., Kuntz, U., Schile, D. (1972), U.S. Patent No. 3 679 475.

Basche, M., Fanti, R., Galasso, F., Kuntz, U., Schile, D. (1975), U.S. Patent No. 3 861 953.

Bayer, P. D., Cooper, R. E. (1967), *J. Mater. Sci. 2,* 347.

Behrendt, D. (1977), *Longitudinal Residual Stresses in Boron Filaments, Special Technical Publication 617,* American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, pp. 215–276.

Behrendt, D. (1978), *Axial Residual Stresses in Boron Fibers, NASA TM-73894.*

Behrendt, D. (1980), *Calculation of Residual Principal Stresses in CVD Boron on Carbon Filaments, NASA TM-81456.*

Bennett, S. C., Johnson, D. J. (1978), in: *Proc. 5th London Carbon and Graphite Conf.,* Vol. 1, London: Soc. Chem. Ind., p. 377.

Bennet, S. G., Johnson, D. J. (1979), *Carbon 17,* 25.

Bentur, A., Mindess, S. (1990), in: *Fiber Reinforced Cementitious Composites:* Amsterdam: Elsevier Applied Science, p. 360.

Bhardwaj, J., Krawitz, A. (1983), *J. Mater. Sci. 18,* 2639.

Bibbo, G. S., Benson, P. M., Pantano, C. G. (1991), *J. Mater. Sci. 26,* 5075.

Birchall, J. D., Bradbury, J. A. A., Dinwoodie, J. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 115–154.

Blades, H. (1973), U.S. Pat. 3 767 756.

Blades, H. (1975), U.S. Pat. 3 869 429.

Bogoroch, R., Luck, S. R. (1988), in: *Whisker and Fiber Toughened Ceramics:* Bradley, R. A., Clark, D. E., Larsen, D. C., Stiegler, J. O. (Eds.). Metals Park, OH: ASM International, pp. 81–89.

Bowman, K. J., El-Rahaiby, S. K. (1991), *CIAC Newsletter 2 (1),* 1.

Brennan, J. (1991), *Interfacial Studies of Refractory Glass-Ceramic Matrix/Advanced SiC Fiber Reinforced Composites,* R91-918246-2. East Hartford, CT: United Technologies Research Center.

Budd, S. M. (1961a), *Phys. Chem. Glasses 2,* 111.

Budd, S. M. (1961b), *Phys. Chem. Glasses 2,* 114.

Buljan, S. T., Baldoni, J. G., Huckabee, M. L. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66,* 347.

Bunsell, A. R. (1975), *J. Mater. Sci. 10,* 1300.

Bunsell, A. R., Simon, G., Abe, Y., Akiyama, M. (1988), in: *Fiber Reinforcements for Composite Materials:* Bunsell, A. R. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 427–478.

Burgman, J. A., Hunia, E. M. (1970), *Glass Technol. 11,* 147.

Calundann, G., Jaffe, M., Jones, R. S., Yoon, H. (1988), in: *Fiber Reinforcements for Composite Materials:* Bunsell, A. R. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 211–248.

Camahort, J. (1968), *J. Compos. Mater. 2,* 104.

Capaccio, G., Ward, I. M. (1985), *Nature 243,* 2281.

Carlsson, J. (1979), *J. Mater. Sci. 14,* 255.

Carlsson, J., Lundstrom, T. (1979), *J. Mater. Sci. 14,* 966.

Catoire, B., Sotton, M., Simon, G., Bunsell, A. R. (1987), *Polymer 28,* 751.

Charles, R. J., Shawn, R. R. (1962), *Delayed Failure of Polycrystalline and Single Crystal Alumina, General Electric Technical Report, No. 62-RL-3081M.*

Chou, T. W. (1992), *Microstructural Design of Fiber Composites.* Cambridge: Cambridge University Press.

Clark, T. J., Arons, R. M., Stamaloff, J. B., Rabe, J. (1985), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 6,* 576.

Clark, T. J., Jaffe, M., Rabe, J., Langley, R. (1986), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 7,* 901.

Clark, T. J., Prack, E. R., Haider, M. I., Sawyer, L. C. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 8,* 717.

Coleman, B. D. (1958), *J. Mech. Phys. Solids 7,* 60.

Cornie, J., Suplinskas, R., DeBolt, H. (1981), *Surface Enhancement of Silicon Carbide Filament for Metal Matrix Composites, ONR Contract N0001-4-79-C-0691, Summary Report.*

Costello, J. A., Tressler, R. E. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69,* 674.

Crane, R., Krukonis, J. (1975), *Am. Ceram. Soc. Bull. 54,* 184

DeBolt, H. (1982), in: *Handbook of Composites:* Lubin, G. (Ed.). New York: Van Nostrand Reinhold, p. 171.

DeBolt, H., Krukonis, V. (1973), *Improvement of Manufacturing Methods for the Production of Low Cost Silicon Carbide Filament, AFML-TR-73-140.*

DeBolt, H., Krukonis, V., McKee, J., Prescott, R., Wawner, F. (1972a), *Development and Demonstration of a Low Cost Boron Filament Formation Process, Tech. Rept. AFML-TR-72-271.*

DeBolt, H., Krukonis, V., Neff, R., Wawner, F. (1972b), in: *17th National SAMPE Symp.,* April 11–13, Los Angeles, CA. The Society for the Ad-

vancement of Material and Process Engineering. Covina, CA, USA.
DeBolt, H., Krukonis, V., Wawner, F. (1973), in: *Silicon Carbide–1973, Proc. 3rd Int. Conf. on Silicon Carbide.* Miami, FL: University of South Carolina Press.
DeBolt, H., Krukonis, J., Wawner, F. (1974), *19th National SAMPE Symp.* The Society for the Advancement of Material and Process Engineering. Covina, CA, USA.
DeBolt, H., Suplinskas, R., Cornie, J., Henze, T., Hanze, A. (1982), U.S. Pat. 4 340 636.
Dhingra, A. K. (1980), *Phil. Trans. R. Soc. London A 294,* 411.
DiCarlo, J. (1979), *Mechanisms of Boron Fiber Strengthening by Thermal Treatment,* NASA TM-79077.
DiCarlo, J., Wagner, T. (1981), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 2,* 872.
DiCarlo, J. A. (1991), *High Temperature Structural Fibers-Status and Needs, NASA 105174.*
Diefendorf, R. J., Tokarsky, E. (1975), *Polym. Eng. Sci. 15,* 150.
Dobb, M. G., Johnson, D. J., Saville, B. P. (1977), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 15,* 2201.
Dobb, M. G., Johnson, D. J., Saville, B. P. (1980), *Phil. Trans. R. Soc. London A 294,* 483.
Dobb, M. G., Johnson, D. J., Saville, B. P. (1981), *Polymer 22,* 961.
Dockum, J. F. (1987), in: *Handbook of Reinforcements for Plastics:* Milweski, J. V., Katz, H. S. (Eds.). New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 231–286.
Donnet, J. B., (1982), *Carbon 20,* 267.
Donnet, J. B., Bansal, R. C. (1990), in: *Carbon Fibers,* 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
Donnet, J. B., Dhami, T. L., Dong, S., Brendle, M. J. (1987), *Phys. D: Appl. Phys. 20,* 269.
Drew, R. A. L., Hampshire, S., Jack, K. H. (1981), in: *Nitrogen Glasses,* in: *Special Ceramics:* Taylor, D., Popper, P. (Eds.). Proc. Br. Ceram. Soc., Vol. 31.
Eason, J., Wawner, F. (1986), *J. Mater. Sci. 21,* 687.
Eason, J., Johnson, R., Wawner, F. (1980), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 1,* 693.
Ehrburger, P., Donnet, J. B. (1985), in: *Strong Solids:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 577–603.
Ehrburger, P., Herque, J. J., Donnet, J. B. (1976), in: *Proc. 4th Int. Conf. Carbon and Graphite.* London: Soc. Chem. Ind., p. 201.
Ervin, G., Jr. (1952), *Acta Crystallogr. 5,* 103.
Faughnan, K. (1974), in: *Proc. 29th Annu. Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute,* SPI, Section 4-B, pp. 1–10.
Fischbach, D. B., Lemoine, P. M., Yen, G. V. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 987.
Fitzer, E., Muller, D. J. (1975), *Carbon 13,* 63.
Fitzer, E., Strum, F. V., Weiss, R. (1983), *16th Bienn. Conf. Carbon,* Extended Abstracts and Program, p. 494.
Fourdeux, A., Perret, R., Ruland, W. (1986), *J. Appl. Crystallogr. 1,* 252.
Fourdeux, A., Perret, R., Ruland, W. (1971), in: *Proc. 1st. Int. Conf. Carbon Fibers.* London: Plastics Institute, p. 57.
Frechette, F., Dover, B., Venkateswaran, V. Kim, J. (1991), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 12,* p. 992.
Galasso, F., Salkind, M., Kuehl, D., Patarini, V. (1966), *Trans. AIME, 236,* 1748.
Galasso, F., Kuehl, D., Tice, W. (1967), *J. Appl. Phys. 38,* 414.
Galasso, F. S. (1969), in: *High Modulus Fibers and Composites:* New York: Gordon and Breach.
Galasso, F. S. (1989), in: *Advanced Fibers and Composites,* Chap. 2, pp. 18–41: New York: Gordon and Breach.
Gillespie, J. (1966), *J. Am. Chem. Soc. 88,* 2423.
Gleisner, R. P., Diguiseppe, T. G., Messier, D. R. (1989), *Preparation and Characterization of Properties of Oxynitride Glasses and Fibers, MTL TR 89-66,* U.S. Army Materials Technology, Watertown, MA.
Goda, K., Fukunaga, H. (1986), *J. Mater. Sci. 21,* p. 4475.
Gulbransen, E. A., Jansson, S. A. (1972), *Oxidation of Metals,* Vol. 4, pp. 181–201.
Gupta, P. K. (1988), in: *Fiber Reinforcements for Composite Materials:* Bunsell, A. R. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 19–71.
Hancox, N. L., Wells, H. (1977), *Fibre Sci. Technol. 10,* 9.
Haraguchi, K., Kajiyama, T., Takayanagi, M. (1979), *J. Appl. Polym. Sci. 23,* 915.
Hasegawa, Y. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 1177.
Hasegawa, Y. (1990), *Compos. Sci. Technol. 37,* 37.
Hasegawa, Y., Okamura, K. (1983), *J. Mater. Sci. 18,* 3633.
Hasegawa, Y., Iimura, M., Yajima (1980), *J. Mater. Sci. 15,* 720.
Hawthorne, H. M., Baker, C., Bentall, R. H., Linger, K. R. (1970), *Nature 227,* 946.
Hill, H. W., Kwolek, S. L., Morgan, P. W. (1961), U.S. Pat. 3 006 899.
Hillig, W. B. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66,* 373.
Hitchon, J. W., Phillips, D. C. (1979), *Fibre Sci. Technol. 12,* 217.
Hoard, J., Newkirk, A. (1960), *J. Am. Chem. Soc. 87,* 70.
Hoffman, W. P., Vastola, F. J., Walker Jr., P. L. (1984), *Carbon 22,* 585.
Hollar, W. E., Jr., Kim, J. J. (1991), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 12,* 979.
Horikiri, S., Tsuji, K., Abe, Y., Fukui, A., Ichiki, E. (1978), U.S. Pat. 4 101 615.
Hughes, J. D. (1988), *Br. Ceram. Trans. J. 87,* 181–188.
Jack, K. H. (1978), in: *Sialon Glasses in Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). Reading, MA: Noordhoff Int, pp. 257–262.
Jagota, S., Parvizi-Majidi, A. (1990), in: *Proc. Ann. Mtg. MRS,* April 17–20, San Francisco, CA.
Johnson, D. D., Holtz, A. R., Grether, M. F. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 8,* 744

Johnson, D. J., Tyson, C. N. (1969), *Br. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 2*, 787.

Johnson, D. J., Crawford, D., Oates, C. (1971), in: *10th Biennial Carbon Conf.*, extended Abstracts, Bethlehem, PA, p. 29.

Johnson, W. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 392

Johnson, W., Watt, W. (1967), *Nature 215*, 384.

Kanebo, Ltd. (1978), U.K. Pat. 1 497 223.

Karasek, K. R. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1617.

Karasek, K. R., Bradley, S. A., Donner, J. T., Yeh, H. C., Schienle, J. L., Fang, H. T. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1907.

Karasek, K. R., Bradley, S. A., Donner, J. T., Schienle, J. L., Yeh, H. C. (1991), *Am. Ceram. Soc. Bull. 70*, 224.

Katz, H. S., Brandmair, H. E. (1987), in: *Handbook of Reinforcements for Plastics:* Milewski, J. V., Katz, H. S. (Eds.). New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 6–13.

Keller, A., Barham, P. J. (1981), *Plast. Rubber Int. 6*, 19.

Kelly, A., MacMillan, N. H. (1986), *Strong Solids*. Oxford: Oxford University Press.

Kent, R. M., Vary, A. (1992), *Tensile Strain Measurement of Ceramic Fibers Using Scanning Laser Acoustic Microscopy, NASA TM-105589.*

Kies, J. A. (1958), *The Strength of Glass, NRL Report 5093*. Naval Research Laboratory, Washington, DC.

Konnert, J. H., D'Antonio, P. (1980), *Am. Ceram. Soc. Bull. 59*, 643.

Krishnarao, R. V., Godkhindi, M. N., Chakraborty, M. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 1227.

Krucinska, I., Stypka, T. (1991), *Compos. Sci. Technol. 41*, 1–12.

Kumar, S., Adams, W. W., Helminiak, T. E. (1986), in: *Proc. Am. Soc. Comp.*, 1st Tech. Conf., Kumos.

Kwolek, S. L. (1972), U.S. Pat. 3 671 542.

Kwolek, S. L. (1974), U.S. Pat. 3 819 587.

Kwolek, S. L., Morgan, P. W., Sorenson, W. R. (1962), U.S. Pat. 3 063 966.

Laffon, C., Flank, A. M., Lagarde, P., Lairdjani, M., Hagege, R., Olry, P, Cotteret, J., Dixmier, J., Miquel, J. L., Hommel, H., Legrand, A. P. (1989), *J. Mater. Sci. 324*, 1503.

LaTorre, G. P., Stokell, R. A., Krabill, R. H., Clark, D. E. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 7*, 702.

Lee, J., Cutler, I. B. (1975), *Am. Ceram. Soc. Bull. 54*, 195.

Lee, K. W., Sheargold, S. W. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 8*, 702.

Legrow, G. E., Lim, T. F., Lipowitz, J., Reaoch, R. S. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 363.

Le Petitcorps, Y., Lahaye, M., Pailler, R., Naslain, R. (1988), *Compos. Sci. Technol. 32*, 31.

Lesniewski, Ch., Aubin, C., Bunsell, A. R. (1990), *Compos. Sci. Technol. 37*, 63.

Lindley, M., Jones, B. (1975), *Nature 255*, 474.

Lindquist, P., Hammond, M., Bragg, R. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 5152

Lipowitz, J. (1991), *Am. Ceram. Soc. Bull. 70*, 1888.

Lipowitz, J., Rabe, J. A., Frevel, L. K., Miller, R. L. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 2118.

Loenman, R. E. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 491.

Loehman, R. E. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 42*, 433.

Loehman, R. E. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 56*, 123.

Lowenstein, K. L. (1973), *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

Luthra, K. L. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, C-231.

Mah, T., Hecht, N. L., McCullum, D. E, Hoenigman, J. R., Kim, H. M., Katz, A. P., Lipsitt, H. A. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 1191.

Majumdar, A. J. (1970), *Proc. R. Soc. London A 319*, 69.

Majumdar, A. J. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

Majumdar, A. J., Ryder, J. F. (1968), *Glass Technol. 9*, 78.

Majumdar, A. J., Ryder, J. F. (1970), in: *Proc. 5th Int. Conf. Science of Ceramics.*

Manders, P. W., Chou, T. W. (1983), *J. Reinf. Plast. Compos. 2*, 43.

Maniette, Y., Oberlin, A. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 3361.

Marshal, P., Price, J. (1991), *Composites 22*, 338.

Martineau, D., Lahage, M., Pailler, R., Naslain, R., Couzi, M., Cruege, F. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 2731.

McKee, D. W. (1970a), *Carbon 8*, 131.

McKee, D. W. (1970b), *Carbon 8*, 623.

McKee, D. W., Mimeault, V. J. (1973), in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 8: Walker, P. L., Thrower, P. (Eds.). New York: Marcel Dekker.

Mehalso, R., Diefendorf, R. (1972), in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition:* Glask, F. A. (Ed.). Salt Lake City, UT: Am Nucl. Soc., p. 552.

Messier, D. R. (1985), *Rev. Chim. Miner. 22*, 518–533.

Messier, D. R., Gleisner, R. P., Rich, R. E. (1989), *Y–Si–Al–O–N Glass Fibers, MTL TR 89-44*. Watertown, MA: U.S. Army Materials Technology Laboratory.

Merz, K. M. (1960), in: *Silicon Carbide, A High Temperature Semi-Conductor:* O'Connor, J. R., Smittens, J. (Eds.). London: Pergamon, pp. 73–84.

Milewski, J. V., Gac, F. D., Petrovic, J. T., Skaggs, S. R. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1160–1166.

Milewski, J. V., Katz, H. S. (1987), in: *Handbook of Reinforcements for Plastics:* Milewski, J. V., Katz, H. S. (Eds.). New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 205–229.

Morscher, G. N., DiCarlo, J. A. (1991), *A Simple Test for Thermomechanical Evaluation of Ceramic Fibers, NASA TM-103 767.*

Murgatroyd, J. B. (1944), *J. Soc. Glass Technol. 28*, 368.

Narushima, T., Goto, T., Hirai, T. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1386.

Naslain, R. (1972), in: *Preparation Methods in Solid State Chemistry:* Hagen-Muller, P. H. (Ed.). New York: Academic Press, p. 442.

Ning, X. J., Pirouz, P. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 2234.
Ning, X. J., Pirouz, P., Lagerlof, K. P. D., DiCarlo, J. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 2865.
Northolt, M. G. (1981), *Br. Polym. J. 13*, 64.
Nunes, J. (1983), *Compos. Technol. Rev. 5 (2)*, 53.
Nutt, S. R. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 428.
Nutt, S., Wawner, F. (1985), *J. Mater. Sci., 20*, 1953.
Oberlin, A. (1984), *Carbon 22*, 521.
Ochiari, S., Murakami, Y. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 831.
Okamura, K. (1987), *Composites 18*, 107.
Okamura, K., Sato, M., Hasegawa, Y. (1987), *Ceram. Int. 13*, 55.
Okamura, K., Sato, M., Matsuzawa, T., Seguchi, T., Kawanishi, S. (1988), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9*, 909.
Okamura, K., Sato, M., Seguchi, T., Kawanishi, S. (1989), in: *Proc. 1st Jpn. Int. SAMPE Symp.*, The Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Covina, CA, USA, p. 929.
Orowan, E. (1949), *Rep. Prog. Phys. 12*, 185. See also Orowan, E. (1955), *Weld. J. 34*, 157.
Otani, S. (1965), *Carbon 3*, 31.
Otani, S. (1967), *Carbon 5*, 219.
Otte, H., Lipsitt, H. (1966), *Phys. Status Solidi 13*, 439.
Otto, W. H., Preston, F. W. (1950), *J. Soc. Glass Technol. 34*, 63.
Otto, W. H. (1959), in: *Proc. 6th Sagamore Ordinance Mater. Res. Conf. on Composite Materials and Composite Structures*.
Ozawa, S., Nakegawa, Y., Matsuda, K., Nishishara, T., Yunoki, H. (1978), U.S. Pat. 4 075 172.
Pailler, R., Lahave, M., Thebault, J., Naslain, R. (1979), in: *Failure Modes in Composites*, Vol. IV: Cornie, J. A., Crossman, F. W. (Eds.): The Metallurgical Society of AIME.
Panar, M., Avakian, P., Blume, R. C., Gardner, K. H., Gierke, T. D., Yang, H. H. (1983), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 21*, 1955.
Penn, B. G., Ledbetter III, F. E., Clemons, J. M., Daniels, J. G. (1982), *J. Appl. Polym. Sci. 27*, 3751
Perret, R., Ruland, W. (1970), *J. Appl. Crystallogr. 3*, 525.
Petrovic, J. J., Milewski, J. V., Rohr, D. L., Gac, F. D. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1167–1177.
Phani, K. K. (1987), *Compos. Sci. Tech. 30*, 59.
Phani, K. K. (1988a), *J. Mater. Sci. 23*, 1189.
Phani, K. K. (1988b), *J. Mater. Sci. 23*, 2424.
Pirouz, P., Morscher, G., Chung, J. (1989), in: *Proc. Nato Advanced Study Institute on Surfaces and Interfaces of Ceramic Material:* Dordrecht, The Netherlands: Kluwer.
Prewo, K., Kreider, K. (1972), *J. Compos. Mater. 6*, 338.
Proctor, B. A., Yale, B. (1980), *Phil. Trans. R. Soc. London A 294*, 427.
Pysher, D. J., Goretta, K. C., Hodder, R. S. Jr., Tressler, R. E. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 284.
Rand, B. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 495–575.
Reiss, G., Bourdeaux, M., Brie, M., Jouquet, G. (1974), in: *Proc. 2nd Carbon Fibers Conf.* London: The Plastics Institute, p. 52.
Romine, J. C. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 8*, 755.
Ruland, W. (1969), *J. Polym. Sci. C28*, 143.
Sands, R. R., Parvizi-Majidi, A. (1992), University of Delaware, unpublished work.
Sawyer, L. C., Arons, R., Haimbach, F., Jaffe, M., Rappaport, K. D. (1985), *Am. Ceram. Soc.*, p. 567.
Sawyer, L. C., Chen, R. T., Haimach, F., Harget, P. J., Prank, E. R., Jaffe, M. (1986), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 7*, 914.
Schmidt, D. J., Hawkins, H. T. (1965), *Technical Report AFML-TR-65-160*, Air Force Materials Laboratory.
Shahinian, P. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54*, 67.
Shalek, P. D., Petrovic, J. J., Hurely, G. F., Gac, F. D. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 351.
Sharma, N. K., Williams, W. S., Zangvil, A. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 715.
Shindo, A. (1961), *Report No. 317*, Govt. Ind. Res. Inst., Osaka.
Shyne, J. J., Milewski, J. V., Shaver, R. G., Dunningham, A. L. (1968), *AFML-TR-67-402*.
Siemars, P. A., Mehan, R. L., Moran, H. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 1329–1333.
Simon, G., Bunsell, A. R. (1984), in: *Science of Ceramics*, Vol. 12. Faenza: Ceramurgica, p. 647.
Smith, W. S. (1987), in: *Handbook of Reinforcements for Plastics:* Milewski, J. V., Katz, H. S. (Eds.). Van Nostrand Reinhold.
Snowman, H. G., Johnson, D. D. (1985), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 6*, 1221.
Strandage, A. E., Matkowsky, R. D. (1971), *Eur. Polym. J. 7*, 775.
Takeda, M., Imai, Y., Ichikawa, H., Ishikawa, T., Seguchi, T., Okamura, K. (1991), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 12*, 1007.
Takeda, M., Imai, Y., Ichikawa, H., Ishikawa, T., Kasai, N., Seguchi, T., Okamura, K. (1992), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 13*, 209.
Talley, C. (1959), *J. Appl. Phys. Lett. 30*, 1114.
Talley, C., Line, L., Overman, Q. (1960), in: *Preparation and Properties of Massive Elemental Boron:* Kuhn, J., Nye, W., Gaule, G. (Eds.). New York: Plenum, p. 94.
Thebault, J., Pailler, R., Bontemps-Moley, G., Bourdeau, M., Naslain, R. (1976), *J. Less-Common Met. 47*, 221–233.
Thorne, D. J. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 475–494.
Tiegs, T. N., Becher, P. F. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 339.
Tibbetts, G. G. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 666.
Tibbetts, G. G. (1989), in: *Carbon Fibers Filaments and Composites:* Figueiredo, J. L., Bernardo, C. A., Baker, R. T. K., Huttinger, K. J. (Eds.). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, pp. 73–94.
Toreki, W., Choi, G. J., Batich, C. D., Sacks, M. D., Saleem, M. (1992), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 13*, 198.
Tressler, R. E., Barber, D. J. (1974), *J. Am. Ceram.*

Soc. 57, 13.
Tsirlin, A. M. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
van der Zwaag, S. (1989), *J. Test. Eval. 17*, 292.
Vega-Boggio, J., Schweitz, J. A. (1977), *J. Mater. Sci. Lett. 12*, 1923–1926.
Vega-Boggio, J., Vingsbo, O. (1976a), *J. Mater. Sci. 11*, 273.
Vega-Boggio, J., Vingsbo, O. (1976b), *J. Mater. Sci. 11*, 2246.
Vega-Boggio, J., Vingsbo, O. (1977a), *J. Mater. Sci. 12*, 1750.
Vega-Boggio, J., Vingsbo, O. (1977b), *J. Mater. Sci. 12*, 2519–2524.
Vega-Boggio, J., Schweitz, J., Vingsbo, O. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 2242–2246.
Vega-Boggio, J., Schweitz, J., Vingsbo, O. (1977), *J. Mater. Sci. Lett. 12*, 1652.
Vidoz, A., Camahort, J., Crossmann, F. (1969), *J. Compos. Mater. 3*, 254.
Wagner, H. D., Phoenix, S. L., Schwartz, P. (1984), *J. Compos. Mater. 18*, 312.
Wagner, R. S., Ellis, W. C. (1965), *Trans. Met. Soc. AIME 233*, 1053.
Wang, H., Fischman, G. S. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 1519.
Ward, I. M. (1974), *Polymer 15*, 379.
Warren, R., Andersson, C. H. (1980), in: *Advances in Composite Materials:* Bunsell, A. R. et al. (Eds.). Oxford: Pergamon, p. 1129.
Watt, W. (1970), *Proc. R. Soc., London A 319*, 5.
Watt, W. (1971), *Proc. 3rd Conf. Ind. Carbon Graphite*, London, Soc. Chem. Ind., p. 431.
Watt, W. (1985), in: *Strong Fibers:* Watt, W., Perov. B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 327–387.
Watt, W., Johnson, W. (1969), *Appl. Polymer Symp. 9*, 215.
Watt, W., Phillips, L. N., Johnson, W. (1966), *The Engineer 221*, 815.
Wawner, F. E., Jr. (1967), in: *Modern Composite Materials:* Broutman, L., Krock, R. (Eds.). Reading, MA: Addison-Wesley, pp. 244–269.
Wawner, F. E., Jr. (1988), in: *Fiber Reinforcements for Composite Materials:* Bunsell, A. R. (Ed.). Amsterdam: Science Publishers.
Wawner, F., Lewis, P. (1966), *J. Appl. Phys. Lett. 9*, 89.
Wawner, F., Eason, J., DeBolt, H., Suplinskas, R. (1980), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 1*, 340.
Wawner, F., Teng, A., Nutt, S. (1983), *SAMPE Q. 14*, 39.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64*, 298.
Weibull, W. (1951), *J. Appl. Mech. 18*, 293.
Weintraub, E. (1911), *J. Ind. Eng. Chem. 3*, 299.
Weiss, J., Diefendorf, R. (1973), in: *Silicon Carbide – 1973*, Proc. 3rd Int. Conf. on Silicon Carbide, Sept. 17–20, 1973, Miami, FL, University of South Carolina Press.
Wereszczak, A. A., Parvizi-Majidi, A. (1991), University of Delaware, unpublished work.
West, J. M., Majumdar, A. J. (1982), *J. Mater. Sci. Lett. 1*, 214.
Weyl, W. A., Marboe, E. C. (1964), *The Constitution of Glasses*, Vol. II, Part 1. Chichester: Interscience Publishers, p. 866.
Wu, H. F., Netravali, A. N. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 3318.
Yajima, S. (1985), in: *Strong Fibers*, Chap. VI: Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
Yajima, S., Okamura, K., Hayashi, J., Omori, M. (1976a), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 324.
Yajima, S., Omari, M., Hayashi, J., Okamura, K., Matsuzawa, T., Liaw, C. (1976b), *Jpn. Chem. Lett.*, 551.
Yajima, S., Hasegawa, Y., Hayashi, J., Iimura, M. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2569.
Yamada, S. et al. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 538.
Yamamura, T., Ishikawa, T., Shibuya, M., Hisayuki, T., Okamura, K. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 2589.
Yang, H. H. (1988), in: *Fiber Reinforcements for Composite Materials:* Bunsell, A. R. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 249–329.

一般阅读资料

Advanced Fibers and Composites, by F. S. Galasso (1989). Gordon and Breach Science Publishers.
Carbon Fibers, by J. B. Donnet and R. C. Bansal (1990). Marcel Dekker, Inc., New York.
Fibre Reinforced Cementitious Composites, by A. Bentur and S. Mindess (1990). Elsevier Applied Science.
Fibre Reinforcements for Composite Materials, ed., A. R. Bunsell (1988). Elsevier Science Publishers.
Handbook of Reinforcements for Plastics, eds., J. V. Milewski and H. S. Katz (1987). Van Nostrand Reinhold Company Inc.
Strong Fibers, eds., W. Watt and B. V. Perov (1985). Elsevier Science Publishers.
Strong Solids, Chapter 2: Strong Fibrous Solids, by A. Kelly and N. H. Macmillan (1986). Oxford University Press.
Fiber Reinforced Ceramic Composites, by K. S. Mazdiyasni (1990). Chapters 3, 4, 5 and 6, Noyes Publications

3　聚合物基复合材料

Golam M. Newaz

Mechanics Section, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, U. S. A.

（孙　康　译）

目　录

符号与缩语表

a	裂纹长度
a',b'	纤维截面尺寸
b	梁的宽度
C	柔量
d	厚度
E'	储能模量
E''	损失模量
E_B	弯曲弹性模量
E_f	纤维模量
E_m	基体模量
E_x	纵向模量
E_y	横向模量
EI	弯曲刚度
G_I	应变能释放速率
G_f	纤维剪切模量
G_m	基体剪切模量
G_{xy}	面内剪切模量
H	热
K_x	纵向热导率
K_m	基体热导率
K_f	纤维热导率
L	跨距
P	载荷
r	半径
r_1	初始切线的斜率
S	弯曲应力
S_m	最大拉伸应力
t	时间
T	温度
T_g	玻璃化转变温度
T_m	熔融温度
V_f	纤维体积分数
V_m	基体体积分数
w	样品宽度

Z	沄向
α_x	复合材料的纵向线性热膨胀系数
α_f	纤维的线性热膨胀系数
α_m	基体的线性热膨胀系数
γ_{12}	物质坐标系的面内剪切应变
γ_{12}^{ult}	极限剪切应变
ε_x	纵向垂直应变
ε_y	横向垂直应变
η	Halpin-Tsai 方程的因子
η^*	动态复合粘度
ν_f	纤维泊松比
ν_m	基体泊松比
ν_{xy}	L T 平面的泊松比
ξ	纤维增强体的度量
σ_x	沿加载方向的法向应力
τ_{xy}	面内剪切应力
τ_{12}	物质坐标系的面内剪切应力
ANOVA	方差分析方法
ATR	衰减全反射
CTE	热膨胀系数
DCB	双悬臂梁
DDA	动态介电分析
DMA	动态力学分析
DSC	示差扫描量热分析
DTA	差热分析
FTIR	傅里叶变换红外光谱
HPLC	高效液相色谱
IFT	层间断裂韧性
IITRI	技术研究院的 Illinois 研究所
IR	红外
NDT	无损检测
TBA	扭辫分析
TGA	热重分析
TMA	热机械分析

3.1 引　言

复合材料是由两种或两种以上的不同物质所组成，其中包括一种适宜的基体或树脂和一种增强相，如填料和纤维。制造复合材料的基本目的是通过剪裁材料的性质来满足特殊应用要求。复合材料可使设计者在结构设计时有相当的灵活性。

最主要的复合材料之一是聚合物基复合材料，通常又被称为增强塑料。聚合物基复合材料出现于20世纪40年代，在第二次世界大战中特殊结构性能的需要导致了复合材料的有限应用。早在1941年棉纤维增强酚醛树脂复合材料被用于次结构材料，到战争结束时玻璃纤维增强复合材料开辟了一条应用于结构材料的道路。随后发现聚合物基复合材料在航空、舰船和工业机械结构上的应用，如船、汽车和装配式房子，其需求逐年增长。因此，聚合物基复合材料显示出在大量应用中的特殊地位，而且作为最实用的轻质结构材料，它在复合材料工业中占有主导地位。

表 3-1　常见结构的总重与使用载荷之比

Bicycle	1.1
1st Benz Car	1.6
Suitcase	1.7
Truck	2.0
Passenger Car	4.0
Fokker Aircraft	4.0
Boeing 747	6.0
Metro Train	10.0
Concorde Aircraft	12.0
Space Shuttle	70.0
Saturn V Rocket	500.0

聚合物基复合材料主要分为两类，即短纤维复合材料和连续纤维复合材料。短纤维复合材料主要作为次结构件，用作汽车的车壳，它基本上采用玻璃纤维增强，其应用还可以扩展到许多应用部件的外壳。先进聚合物基复合材料是在树脂基体中适当排列高强、高刚度纤维组成的材料体系，可用作次结构件，同样也可用作主结构件，一个普通的例子是碳纤维增强环氧复合材料。

复合材料最适合于应用在总重与使用载荷之比最不利的结构件上。为了说明这一观点，表3-1列出了许多结构所需的总重与使用载荷比。

与钢、铝等传统的金属材料相比，就其性质而论，常用的聚合物基复合材料具有几个优点，如图3-1，3-2所示的比强

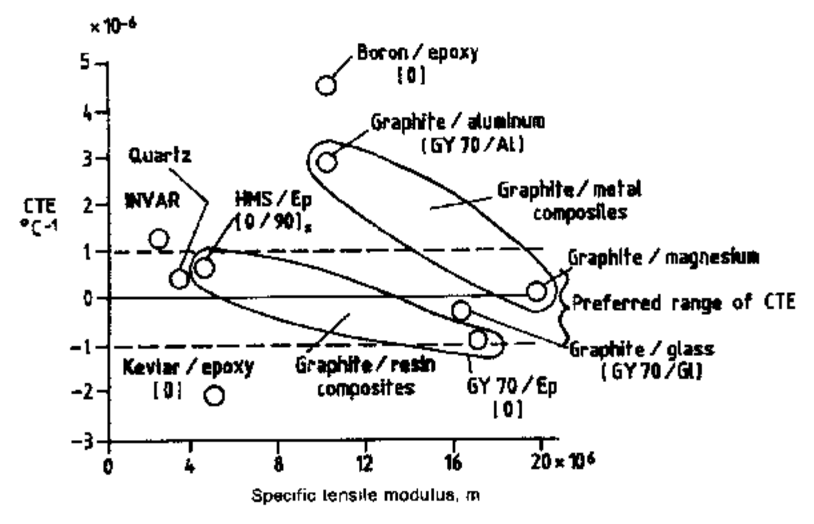


图 3-1　复合材料比拉伸模量和热膨胀系数。HMS，GY70：碳纤维；Ep：环氧树脂；Gl：玻璃

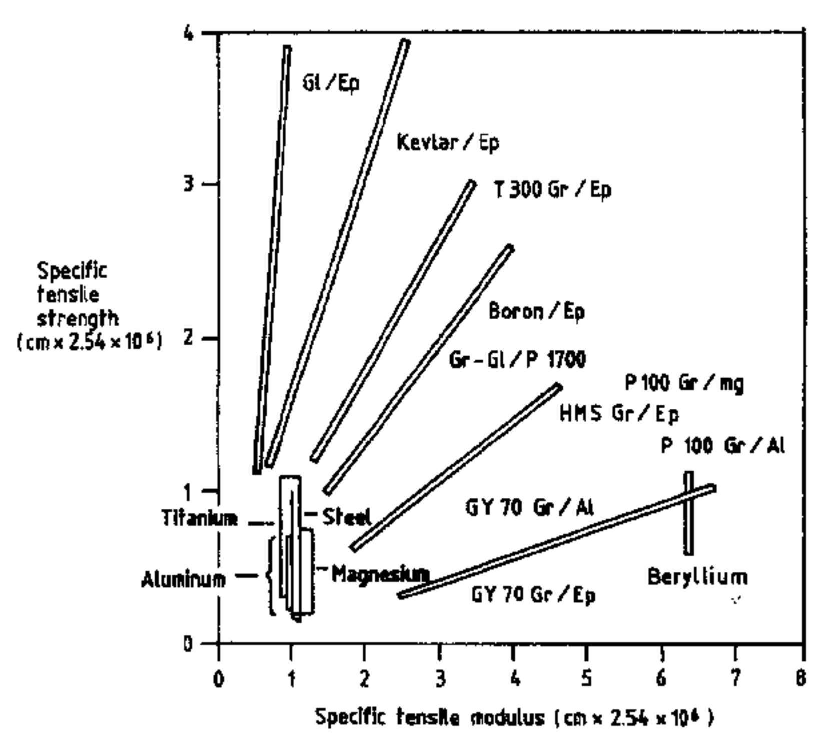


图 3-2　复合材料的比拉伸模量和强度。其中 HMS,GY70,Ep,Gl 见图 3-1；T300,P100:碳纤维;P1700:环氧树脂;Gr:石墨纤维

度、比拉伸模量和热膨胀系数。从总重量与使用载荷的比例考虑,很明显,复合材料提供了更好的设计机遇。复合材料提供的另一种优点是可以通过纤维的取向以得到定向的强度和刚度来剪裁材料的性能。表 3-2 示出了典型的单向碳纤维复合材料的性能。

表 3-2　单向纤维增强环氧树脂材料的典型性能(Agarwal 和 Broutman,1980)

性能	纤维类型		
	E-玻璃纤维	芳纶纤维(Kevlar-49)	石墨纤维(Thornel 300)
纤维体积分数	46	60—65	63
比重	1.80	1.38	1.61
拉伸强度,0°(MPa)	1104	1310	1725
拉伸模量,0°(GPa)	39	83	159
拉伸强度,90°(MPa)	36	39	42
拉伸模量,90°(GPa)	10	5.6	10.9
压缩强度 0°(MPa)	600	286	1366
压缩模量 0°(GPa)	32	73	138
压缩强度 90°(MPa)	138	138	230
压缩模量 90°(GPa)	8	5.6	11
面内剪切强度 (MPa)	—	60	95
面内剪切模量 (GPa)	—	2.1	6.4
轴向泊松比 (ν_{LT})	0.25	0.34	0.38
层间剪切强度 (MPa)	31	69	113
轴向热膨胀系数 (10^{-6}/°C)	5.4	−2.3～−4.0[a]	0.045
横向热膨胀系数 (10^{-6}/°C)	36	35[b]	20.2

[a] −79°C ～ −100°C；[b] −195°C ～ +120°C。

• p. 93 •

在这一章，我们将讨论有关用在航空领域的连续纤维增强聚合物基复合材料的一些重要的观点，特别强调的是这些复合材料的性能。关于短纤维增强复合材料的应用和性能见本卷第七章。本章由几个部分组成，其中包括有关常用的碳纤维增强的热固性和热塑性复合材料的描述、有关工艺方法的详细论述，以及质量控制方法和实用力学性能的测试方法。对包括损伤容限的聚合物基复合材料极限性质加以单独讨论。

• p. 94 •

可以注意到，本文未涉及连续纤维增强复合材料的微观力学细节，这类分析可以很容易地在任何一本有关复合材料的教材中找到。本章的基本目的是为读者提供有关航空应用的聚合物基复合材料的性能和优点，以及为复合材料的科学家和工程师提供一本参考资料。

3.2　聚合物基复合材料的主要类型

历来最受重视的是由热固性基体制造的先进聚合物基复合材料，如环氧、聚酯和聚酰亚胺（加聚型聚酰亚胺）。多年来，这些材料的加工经验和不断深入的对基本原理的认识，导致了重要的加工工艺的产生，从而使这些材料被广泛地应用于航空、汽车、电子和其它应用领域。

虽然热固性复合材料已经非常普遍，但仍具有一些固有的缺陷，如有限的储存期、低的韧性（低的断裂应变）和对潮湿环境的敏感性。同时，这些材料需要多步骤的加工工艺，而且不能再加工或再成型。对航空应用而言，更需要改善加工工艺和提高韧性以满足结构件更大的损伤容限。另一个重要的因素是耐用性的提高，包括减少修补次数、再修补的方便性和降低修补成本。一类新的材料，即热塑性复合材料，因能满足这些要求而受到相当的重视。

• p. 95 •

热塑性复合材料是一类独特的材料，它明显地区别于热固性复合材料。热固性复合材料在固化过程中，其交联度在不断地变化，相反热塑性复合材料在凝固时将不发生任何化学变化。一般而言，热塑性复合材料是易熔的，通过加热和加压的工艺即可使之成型。

作为航空复合材料的两个主要技术动力是其加工特性和损伤容限。当然，费用也是一个非常重要的因素。目前对于热塑性复合材料的兴趣来源于其更好的加工特性和损伤容限，热塑性塑料最重要的特点是可以快速、方便地制造部件。如图 3-3 所示，热塑性复合材

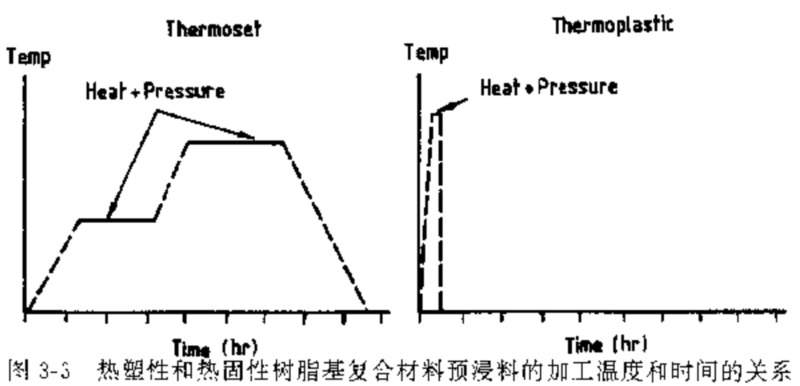


图 3-3　热塑性和热固性树脂基复合材料预浸料的加工温度和时间的关系

料不需要多步骤的加工工艺。虽然目前材料的价格较高，但可以预计将来某一发展阶段热塑性复合材料的总结构寿命周期的费用将会降低。

3.3 先进复合材料的加工

在先进复合材料的成功应用和使用中，其部件制造工艺的一致性和质量的稳定性是最关键的因素之一。用先进复合材料制造一个部件的关键步骤是：(1)在模具中铺设预浸料；(2)加热、加压以及使预浸料变成结构形状的固化过程；(3)将各部件组装成最终的产品。在制备结构部件时应注意以下几点：

(1)材料的操作和储存；

(2)预浸料的质量；

(3)加工工艺的控制，以期得到最优的部件加工条件；

(4)加工导致缺陷的可能性；

(5)连接复合材料结构件的复杂性。

3.3.1 热固性复合材料

在这一节中将讨论热固性复合材料的加工，对以树脂基体为基础的聚合物基复合材料，最普遍的铺设方法是手糊法，其次是半自动铺设和全自动铺设。

· p. 96 ·

3.3.1.1 手糊法

先进复合材料结构件的加工需将预浸料按特定的方向铺设，以最大限度地发挥纤维的强度和刚度，来满足工程上对性能的要求。预浸带是按照设计好的铺设次序进行叠层的。当采用手糊成型时，通常的做法是先将预浸料在特殊的塑料模板上叠层，这一工艺在一个控制的环境下将预浸料预成型。在手糊工艺中，每层预浸料按设计的取向来铺层，并逐步叠加到制品所要求的厚度。在手糊过程中，关键是要保证预浸料质量良好，每一铺层均需检测纤维的断丝、交迭、预浸带之间的缝隙以及被外界物质污染的情况。任何疵料必须丢弃。

固化装置如图3-4所示。在固化过程中，因内部空气和多余树脂的排出，每一层预浸料的厚度将降低。因此，不同先进复合材料和部件需要不同的边界支撑(挡板)。

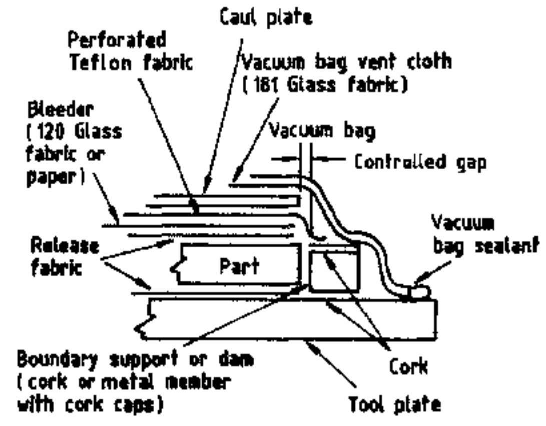


图3-4 用于聚合物基复合材料层板固化的控制树脂流动和溢料的系统

3.3.1.2 半自动铺设

从降低成本和铺设均匀性的角度考虑，用半自动铺设工艺制备复合材料是很有利的。在大多数情况下，所用的方法需根据部件或形状来修订，以得到最大的优化。叠层复合材料能够容易地通过预先制成简

单形状来制备，而不是直接铺设成最终的形状。

3.3.1.3　全自动铺设

航空复合材料的全自动铺设并不普遍。通常情况下，航空结构件的制造效率不需要全自动铺设工艺，较为适合于航空先进复合材料部件生产效率的是手糊和半自动铺设技术。虽然预浸带的自动铺设机器非常普遍，但是用这种机器来生产的部件数量只占很少的比例。在全自动铺设技术中，主要目的是叠层，通常数控机械通过其预浸带的铺设头，可以在无需人工辅助的情况下，均匀、连续地进行一层一层的铺设。

3.3.2　热塑性复合材料

航空用的热塑性复合材料主要有两种，一种是用连续纤维毡增强的复合材料，另一种是用单向连续纤维增强的复合材料。短纤维增强的热塑性复合材料非常普遍，但主要应用于汽车行业以及对强度和刚度要求较低的场合。

· p.97 ·

至今先进热塑性复合材料成型工艺的主要进展包括采用热成型或压制工艺（一种高速的模压工艺）将预浸料压制成部件。压制工艺或层压技术非常普遍，并且主要应用于短纤维增强体系，但它也同样适合于连续纤维增强的体系，目前这一技术已在复合材料工业中大量使用。热成型工艺提供了先进热塑性复合材料成型的一种具有良好发展潜力的技术（图 3-5）。热成型工艺的关键是：

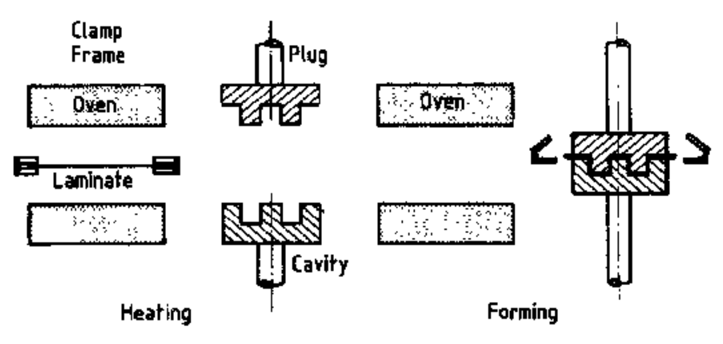


图 3-5　先进热塑性复合材料的热成型

- 用夹具将热塑性复合材料的模塑片置于加热炉中，迅速加热至热成型状态；
- 在定型过程中，加热继续保持；
- 随后通过快速冷却过程，在此期间保持适当的压力，以获得所需的层压件。

对于连续纤维增强复合材料，模塑片无需减薄以及在模具中牵伸，在模具合拢之前将模塑片从夹具中放下，平铺在下模板上。在成型过程中模塑片从边缘流进模具中进而覆盖整个轮廓，模塑片的厚度在热成型操作中并不改变。

人们对热塑性复合材料的挤拉成型和纤维缠绕工艺很感兴趣，这主要是需要一种更有效的利用热和压力来将预浸的粗纱用缠绕或挤拉工艺成型的方法。热塑性复合材料的缠绕和挤拉工艺的一个很大优点是能够做成预制件，但是在它们被广泛地接受成为热塑性复合材料部件制造工艺之前，还需做进一步的改进。

当热固性复合材料成型时，它的废料只能废弃。然而，热塑性复合材料的废料或许可

以用作再生料,作为注塑成型的粒料,或作为热压用的短切纤维增强的模塑片。考虑到热塑性复合材料原材料的高额成本,尤其是用碳纤维增强时成本会更高,其废料的利用将会对降低成本有利。

3.4 微观力学

复合材料的性能依赖于它的组成、纤维和基体的分布以及之间的结合强度。微观力学就是从纤维和基体的性质来预测复合材料的性能,微观力学分析方法已经被用来预测聚合物基复合材料的性质(至今强度的预算并不成功,因此在这里不做讨论)。

· p. 98 ·

3.4.1 刚度性质

材料力学方法可用来估算聚合物基复合材料的刚度和强度,弹性分析也可用来作为估算方法。然而这里将不做深入的讨论。用简单的方程来预计刚度是相当成功的,下列公式可用作纵向和横向的刚度的估算:

$$E_x = E_f V_f + E_m V_m \tag{3-1}$$

$$\frac{1}{E_y} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \tag{3-2}$$

式中,E_f,E_m 是纤维和基体的模量,V_f,V_m 是纤维和基体的体积分数,E_x,E_y 是复合材料的纵向和横向模量。

x,y 代表纵向(L)和横向(T),对应于后面讨论部分的物质坐标系的 1,2 方向。1 代表沿着纤维的方向,2 代表垂直于纤维的方向。同样,泊松比和剪切模量可用下列方程式给出:

$$\nu_{xy} = \nu_m V_m + \nu_f V_f \tag{3-3}$$

$$G_{xy} = \frac{G_m G_f}{G_f V_m + G_m V_f} \tag{3-4}$$

式中 ν_f,ν_m 是纤维和基体的泊松比,G_f,G_m 是纤维和基体的剪切模量,ν_{xy}是 L-T 平面的泊松比,G_{xy}是 L-T 平面的剪切模量。

正如以前提到的,基于微观力学方法所得的一些弹性性质受到了相当的重视,然而这些方法较为复杂。其中值得注意的是 Halpin-Tsai 公式(Tsai 和 Hahn,1980)。

Halpin 和 Tsai 发展了一种插值程序,作为对复杂的微观力学分析结果的近似表征,对于纤维体积分数小于 0.8 的情况,从 Halpin-Tsai 公式得到的结果是相当准确的。Halpin-Tsai 公式提供的一种近似表达式是:

$$\frac{M}{M_m} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \tag{3-5}$$

其中

$$\eta = \frac{(M_f/M_m) - 1}{(M_f/M_m) + \xi} \tag{3-6}$$

式中,M 是复合材料模量 E_2,G_{12}或 ν_{23}和 M_f 对应于纤维模量 E_f,G_f 或 ν_f,M_m 对应于基体模量 E_m,G_m 或 ν_m,ξ 是依据于纤维几何尺寸、受力条件的复合材料纤维增强体的一种度量,对于圆形截面的纤维,建议 $\xi=2$。纵向模量和泊松比可以由式(3-1)和(3-3)给出。

3.4.2 热的膨胀和传导性质

单向纤维增强复合材料的热膨胀系数可从下列各式获得，它们是 1968 年由 Schapery 提出的

$$\alpha_x = \frac{1}{E_x}(\alpha_f E_f V_f + \alpha_m E_m V_m) \tag{3-7}$$

$$\alpha_y = \alpha_f V_f + (1 + \nu_m)\alpha_m V_m \tag{3-8}$$

式中，α_f，α_m 分别是纤维和基体的热膨胀系数。

· p.99 ·

纵向热导率可用混合率计算：

$$K_x = V_f K_f + V_m K_m \tag{3-9}$$

其中 K_f，K_m 分别是纤维和基体的热导率。

横向热导率可由 Halpin-Tsai 公式给出

$$\frac{K_y}{K_m} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \tag{3-10}$$

其中

$$\eta = \frac{(K_f/K_m) - 1}{(K_f/K_m) + \xi} \tag{3-11}$$

$$\log\xi = \sqrt{3}\log\frac{a'}{b'} \tag{3-12}$$

a'，b' 代表纤维的宽度和厚度，对于圆形纤维，$a'/b'=1$。

3.5 质量评估

由于所用材料对于制成结构件至关重要，它必须可靠和满足严格的安全要求，所以对于航空用的聚合物基复合材料的质量评估需要特别注意。它包括审查、测试技术性能和检验是否符合质量标准等几个步骤，这些被用来保证所用的复合材料满足需要，以及为应用时提供设计性能。图 3-6 给出了反映质量评估的一些概念的一个通用形式，它考虑了获得设计许可所需的步骤。

· p.100 ·

高性能复合材料的加工特性和性质依赖于制造它们所需的预浸料中纤维和基体的组成。一般而言，预浸料包含了经过改性或表面处理的玻璃纤维、石墨纤维或芳纶纤维，预浸需 28wt%－60wt%的基体，它是具有反应活性、化学组成复杂的热固性树脂或半晶态热塑性树脂。例如，典型的热固性树脂的配方包含几种不同类型的环氧树脂、固化剂、稀释剂、橡胶改性剂、热塑性添加剂、促进剂或催化剂、参与溶剂、无机物质，还有一些不纯物质和合成时的副产物。这种树脂在制成预浸料过程中已经发生了部分反应，在运输、加工和储存时也可能发生组成的变化。虽然上述过程发生的组成变化很小，但是聚合物分子量、分子量分布和结晶形态对热塑性复合材料和其预浸料的加工特性和性质有着很大的影响，树脂组成上的无意或极小的变化可能导致加工困难，以及对复合材料性能和长期性质产生有害的影响。

现代的分析技术以及对于纤维、纤维表面处理、树脂类型和配方的细致了解，对于表

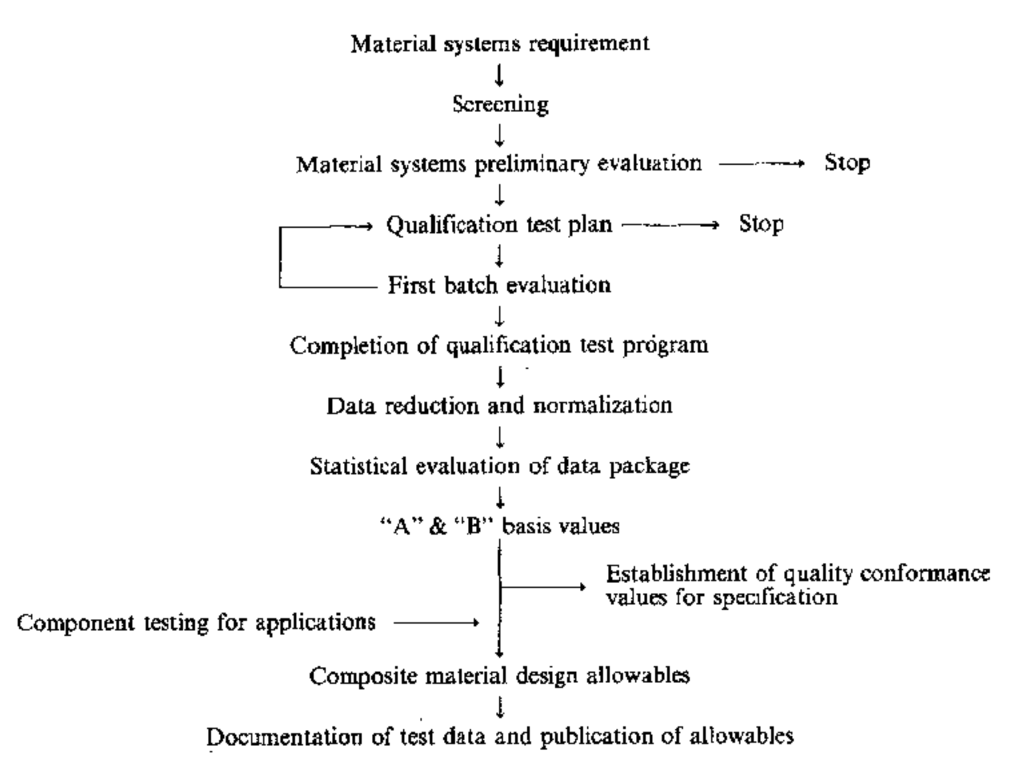


图 3-6 获得复合材料设计许可的一般流程图

征预浸料和复合材料是必要的，在本章可获得有关热分析和波谱分析的更多信息，同时在本丛书的第 2 卷可得到动态力学性能的知识。

3.5.1 表征技术概论

最常用的复合材料原材料的表征和质量评估技术是：

(1) 高效液相色谱(HPLC)；

(2) 红外(IR)光谱；

(3) 热分析；

(4) 流变分析。

HPLC 和 IR 光谱能够提供单独树脂组成或预浸料的快速指纹分析以及质量控制。因此，它们可以很好地被用在制作预浸料和复合材料制造时的质量控制上。热分析技术包括热重分析(TGA)、差热分析(DTA)、示差扫描量热分析(DSC)、热机械分析(TMA)、动态力学分析(DMA)和扭辫分析(TBA)，都不是严格的化学分析技术。然而，它们提供了有关组成和树脂加工的有用信息。同样，流变技术和介电技术也普遍地应用于评价热固性树脂在固化时的化学粘度性质。而且，人们越来越有兴趣应用这些技术来对热固性和热塑性树脂进行工艺过程的监测和控制。

• p. 101 •

3.5.1.1 高效液相色谱

高效液相色谱(HPLC)对可溶性树脂材料来说，是一种非常通用的、经济的有效质量评估技术(Hagnauer，1980，1981；Hagnauer 和 Dunn，1982；Mestan 和 Morris，1984)。HPLC

包括液相分离和分离树脂组分的检测。先制备树脂样品的稀溶液，然后将其注入一个流动的液相中，随即通过一个带有静止相的柱子，促进组分的分离，最后进入检测器检测。检测器检验被分离组分的浓度；它的信号响应是一个注入时间的函数，从而提供样品化学组成的一个指纹图。典型的色谱例子如图 3-7 所示。

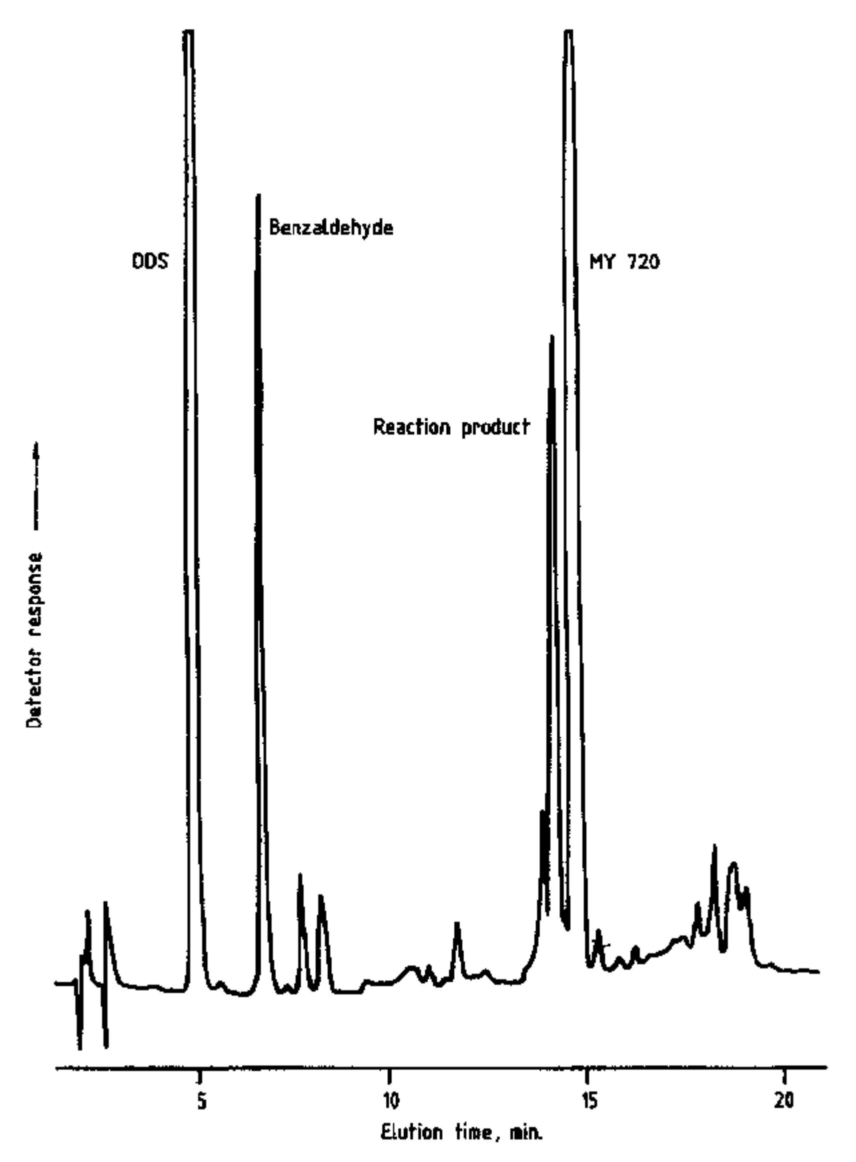


图 3-7 Narmco 树脂基体的色谱图中主要成分峰。
DDS：二胺基二苯砜（环氧树脂固化剂）；MY720：环氧树脂

3.5.1.2 红外光谱

红外(IR)光谱对分子中振动基团的偶极子变化较为敏感，于是它提供了识别树脂组成的有用信息。红外光谱提供了树脂组成的指纹图，但是不受树脂溶解性能的限制(May等，1979；Koenig，1983；Garton，1984)。事实上，气体、液体和固体都可以用红外光谱来分析。技术的发展导致了傅里叶变换红外光谱(FTIR)的出现，这是一种计算机支持的红外

技术，它可以快速地进行扫描和记录红外光谱。红外光谱的多重扫描和傅里叶变换提高了信噪比，为解释时提供更好的谱图。另外，衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术可以估计热固性复合材料的固化工艺状态，从而进行质量评估，例如分析残余环氧化合物的浓度。

• p. 102 •

3.5.1.3　热分析

热重分析（TGA）是检测样品中的重量变化，它是一个温度的函数。虽然热重分析主要用来研究降解过程，但也可以用作质量检验技术，提供有关预浸料中挥发物、树脂、纤维和无机残留物含量的信息（Bellenger 等，1984）。由于不同的材料会在不同的温度和升温速率下分解和挥发，材料组成的变化可以在 TGA 热重的变化中反映出来。用 TGA 测定的热氧化速度可以用来估计树脂材料的寿命（Flynn 和 Wall，1966）。

示差扫描量热分析（DSC）和差热分析（DTA）技术经常用于表征树脂和复合材料（May 等，1979；Carpenter，1977）。DSC 和 DTA 都可检测焓的变化，其中 DSC 直接为温度的函数，而 DTA 为温度的间接函数，因此它们都提供了有关预浸料质量评估的相同信息。例如，如图 3-8 的 DSC 热谱所示，底部的连线代表基线，用于计算峰的放热能量。第一个交叉点（T1）代表化学反应的起始点，第二个交叉点（T4）代表反应的结束。DTA 是测量环氧树脂样品和基准参照物之间的温度差 ΔT；而 DSC 是测量样品相对于参照物的热变化速率或焓的吸收。DTA 和 DSC 测量热的变化有下列方式：(1)当样品和参照材料处于相同的温度（即处于等温状态）时，作为时间的函数；(2)当样品和参照材料在相同加热速度下加热（即处于动态）时，作为温度的函数。在质量评估应用方面，DSC 和 DTA 通常采用动态模式，其中称重的样品放在一铝坩埚中，空坩埚作为参照物。动态 DTA 和 DSC 可测量玻璃化转变温度 T_g 和预浸树脂的反应热 ΔH，但不直接提供有关化学组成的信息。通过检测热随时间或温度的变化分数，可以得到有关固化程度和固化动力学的信息。DSC 和 DTA 也可以被用来推测熔化温度 T_m，并估计热塑性塑料和复合材料的结晶度。由于 DSC 中样品的用量平均仅为 10mg，所以必须注意取样的代表性，多次取样是可取的。

• p. 103 •

热机械分析（TMA）是结合 DTA 和 DSC 的技术，用来研究预浸树脂和固化层压板的热转变行为（如 T_g）。TMA 模拟线性膨胀仪，在动态或等温条件下测量样品的热膨胀和收缩，其载荷是可调节的，通过特殊设计的探针搁在试样的表面。位移传感器被用以检测材料的微小形变的热响应，由于热转变行为与化学组成和预浸树脂的固化程度有关，TMA 能够用作质量评估技术。

• p. 104 •

3.5.1.4　流变分析

动态力学分析（DMA）、扭辫分析（TBA）和各种力学谱仪可测量树脂和复合材料的流变响应，它是频率、温度和固化状态的函数。DMA 和 TBA 都能提供树脂在固化过程中储能模量（E'）和损耗模量（E''）以及固化后树脂的 T_g 的有关信息（Gillham，1976；Enns 和 Gillham，1983；Zukas 等，1983）。动态复数粘度 η^* 和 $T_g\delta$ 也能从热固性树脂固化时的流变

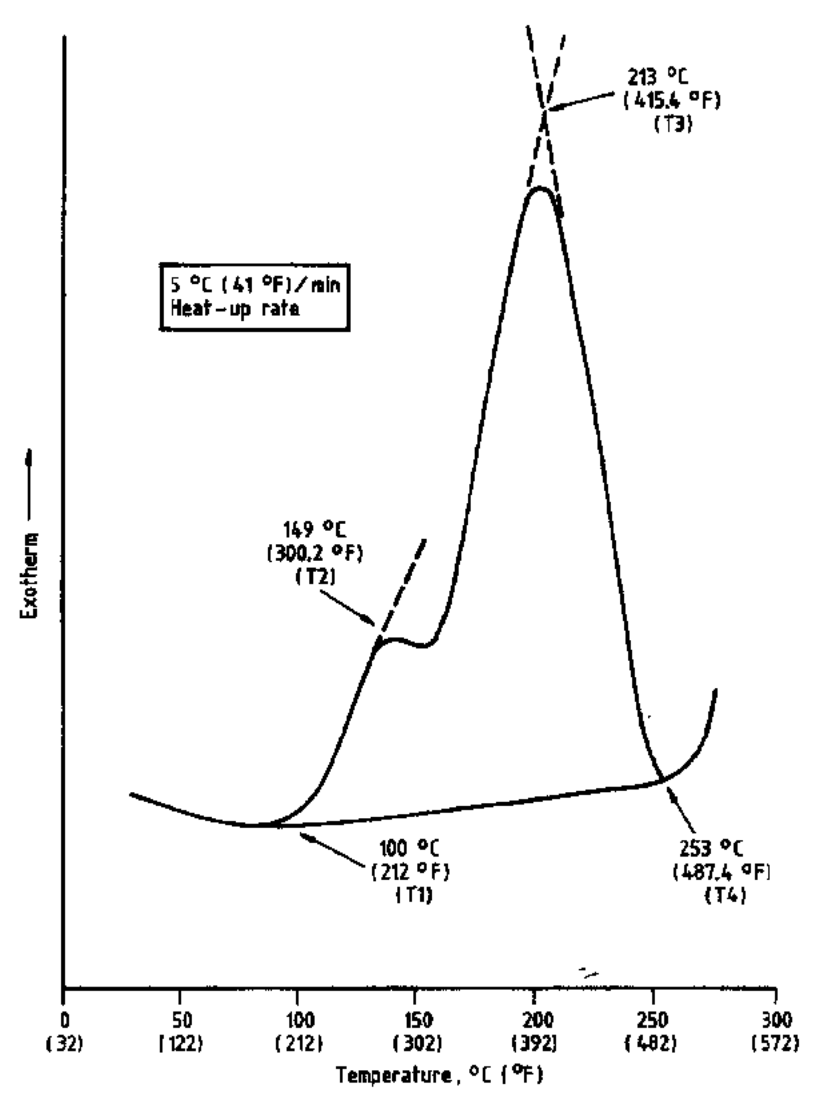


图 3-8　3501-6 树脂的 DSC 图谱

测量中得到。流变技术最常用于优化加工参数和估计固化过程中凝胶化和玻璃化的起始点。然而，由于流变技术与树脂组成和形态有关，它也可以用来作为预浸料的质量评估。当用纤维增强的样品时，流变数据常常重复性较差。可能的话，纯树脂或挤出的薄膜样品必须与预浸料一起进行流变实验。

动态介电分析(DDA)技术应用电的测量装置来测量预浸树脂在加工过程中介电常数、损耗因子、电容或电导的变化，它是频率、时间和温度的函数。所测的电参数与树脂的粘度有着很密切的关系，和流变技术相同，经常被用来研究和优化预浸树脂工艺参数，如树脂的流动性和凝胶时间或温度。由于化学组成影响着预浸树脂的电性质和固化行为，所以 DDA 技术也被应用于它们的质量评估。

可能的话，组合技术应成为树脂和复合材料的化学质量评估技术，诸如 HPLC 和 IR 光谱技术原理上相互是不同的，但能提供直接的、不同的有关树脂基复合材料的信息。图 3-9 显示树脂红外光谱的比较，其中上图代表了未固化树脂，而下图是相同树脂在固化以后的图谱。波数 2800—3400 代表了羟基官能团，波数 1600 或更低是指纹区(这是有机材

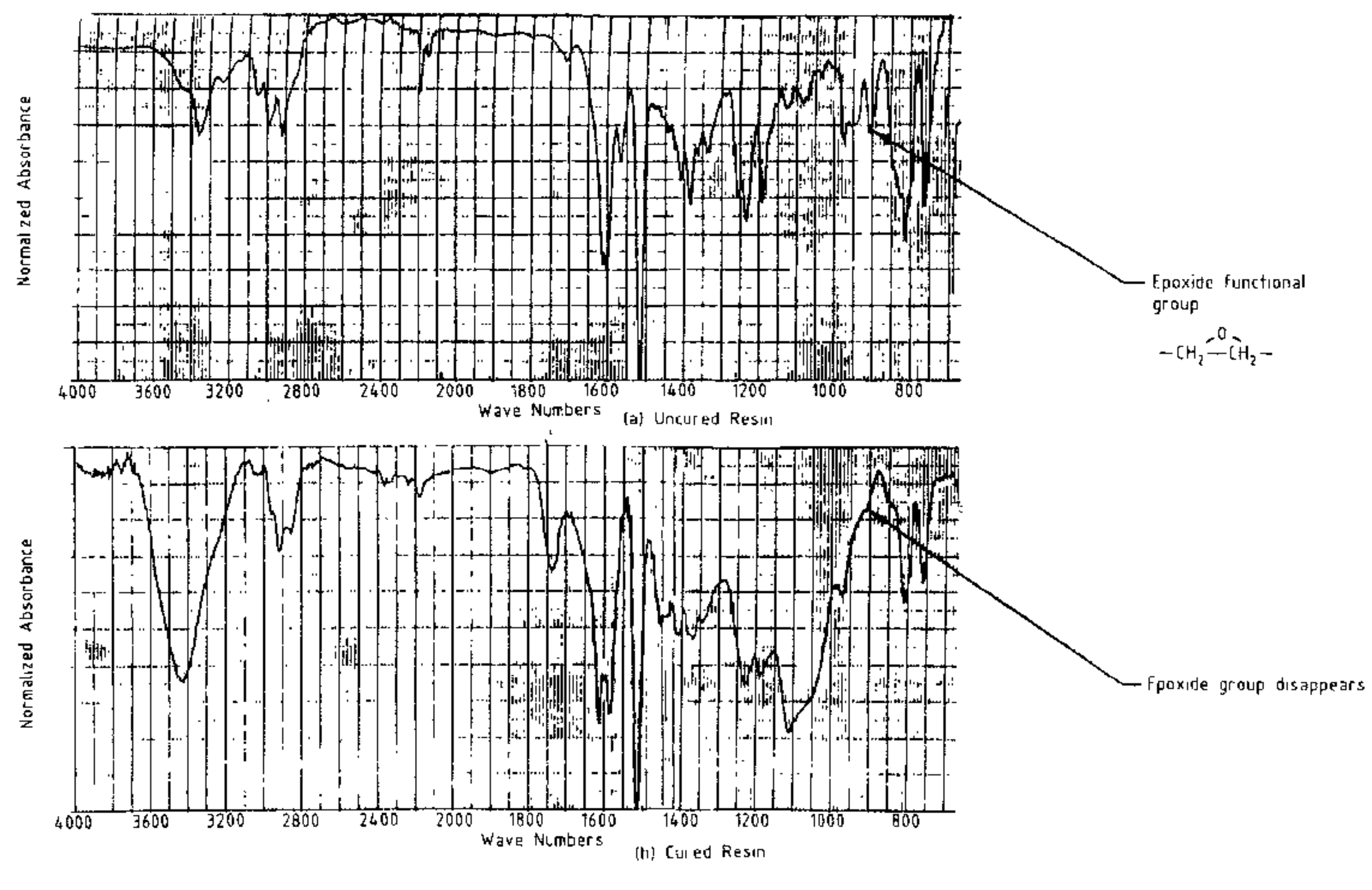


图3.9 树脂的红外光谱比较

料官能团的区域)。在固化后树脂的红外光谱中,描述了未固化树脂的变化。若采用合适的测试方法,HPLC 和 IR 光谱通常足以检测出树脂化学组成的差异或变化。DTA 和 DSC 通过提供有关预浸料的易操作性(如 T_g 和树脂的反应程度)和工艺性,以弥补 HPLC 和 IR 光谱的不足。用以测定挥发性组分的 TGA 和 GC 对液面上部气体的分析技术虽是辅助性的,但也是重要的方法。当组成物的浓度对加工树脂至关重要时,或者它们的存在能反过来影响固化后复合材料的性能和持久性时,将采用特殊技术来分析特殊组分或元素。由力学、流变和介电分析技术提供的信息均与预浸料树脂的化学组成有关,因而可组合成更加直接的化学分析技术。然而,应用非化学方法需特别慎重,因为当试图将测试参数与化学组成相关时,所得信息是复杂的,而且常常是模糊的。

• p. 106 •

3.5.2 材料性质的统计分析

聚合物基复合材料的力学性质的统计分析是很广泛的。通过这一章的浏览,我们将注意力集中在 B 基本参数的估算上,B 基本参数被广泛用于根据设计需要来选择航空复合材料。B 基本参数是基于材料性质的统计值。必须注意 B 基本参数的大小是所获数据量、批量和批量均匀性的函数,一般而言每批之间或一批中的差异降低,B 基本参数将升高。

3.5.2.1 B 基本参数的估算

确定 B 基本参数的过程依赖于数据的特性,图 3-10 是选择合适计算方法的步骤流

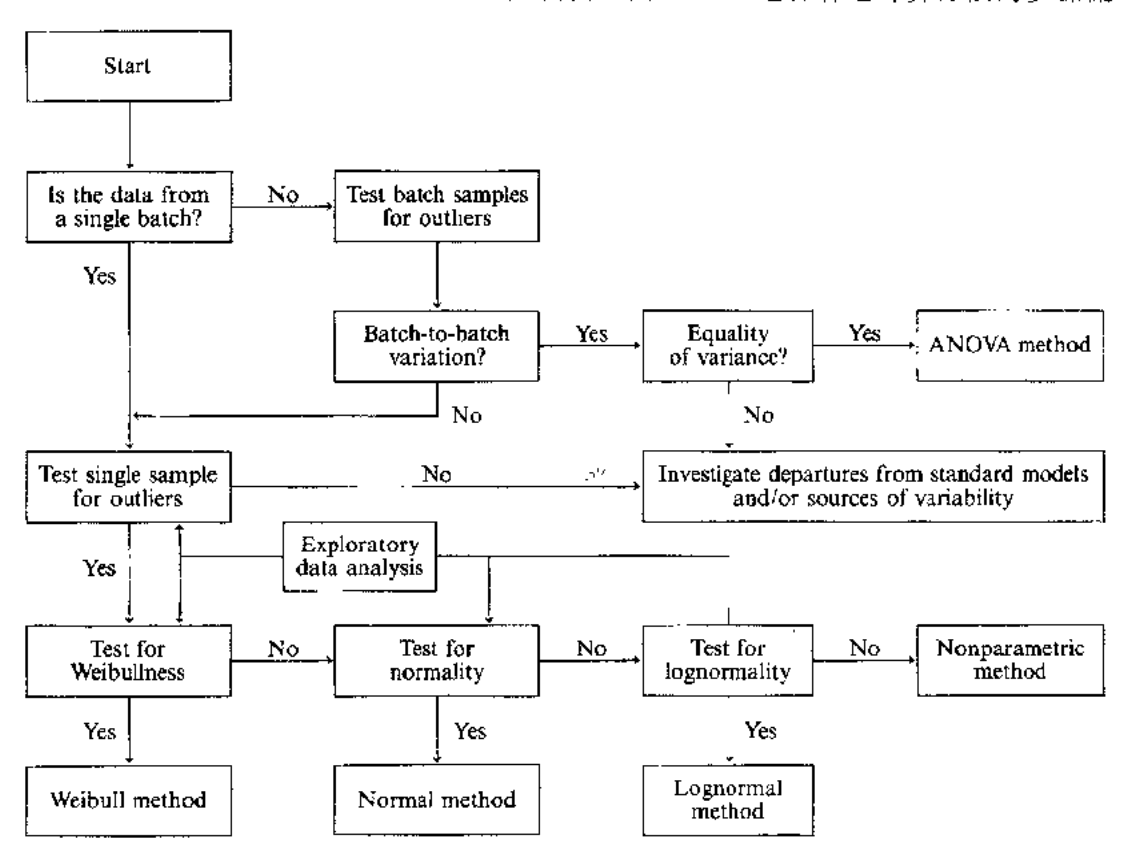


图 3-10 材料 B 基本参数的计算流程图解

程图。

如果样品是由几个不同的数据组组成，则每个数据组应该通过分离物取极大，称之为剩余分离物测试进行筛选，从而确定是否运用 Anderson-Darling K 抽样测试的方法对不同组得到的数据进行分析。如果 K 抽样测试不否定数据组来源于相同数量的数据的假设，各组之间应合并，而数据的分析如一个单一的样品。

如果数据组来源于相同数量的数据的假设被否定，并指出明显的组与组之间的差异，鉴于假定每组的数据呈通常的分布，而且其在数据组内的差异是相等的，B 基本参数能够用方差分析方法来计算。若这些假设中的任何一个成为无效，则现在将没有认可的方法来计算 B 基本参数。这些技术的讨论详见 MIL-HDBK-17(1987)。

如果样品代表一组材料，或者几组材料将被视为一种单一样品来分析时，像以前讨论的一样，单一样品的数据应被筛选为分离物。值得注意的是如果仅用一个简单组来表示，B 基本参数应被视为基本的值。然后假设分布形式来计算 B 基本参数。(符合的优良程度测试法建立了与两参数的韦布尔普通或对数分布符合的下面总数之间的等级)。这些测试建立了下面总数与这些分布之一的差别程度。首先试验两参数的韦布尔分布，如果它与数据符合得不够，则将试用普通的分布，如果这些中的任何的一个都不能提供足够好的符合程度，然后再试验对数分布。

如果上面提到的分布中的一个可以很好地符合数据，就可用韦布尔的普通或对数分布方法来计算 B 基本参数。如果没有一种分布符合数据，而且样品包含了 29 个以上的数据，则用无参数方法来计算 B 基本参数。如果没有一种分布符合数据，而且样品只有 29 个以下时，可以选用 Hanson-Koopman 方法(MIL-HDBK-17，1987)。然而由于样品数量太少，这种方法不能提供一个认可的 B 基本参数。

在计算 B 基本参数之前，必须对数据进行筛选，剔除错误的数据，而且必须研究样品的代表性。

• p. 107 •

3.6 试验方法

为了得到可靠的复合材料性质，应采用合适的测试方法。很好理解测试方法对于应用它们来表征复合材料的力学性质是必需的，基本的方法是通过有意义的测试，获得有用的性质。为获得可靠的性质，在实验中必须保证试样内应力场的均匀性。正因为如此，很容易理解弯曲试验虽然快捷，但并不理想。Whitney 等(1982)对聚合物复合材料的试验方法提出了精辟的描述。

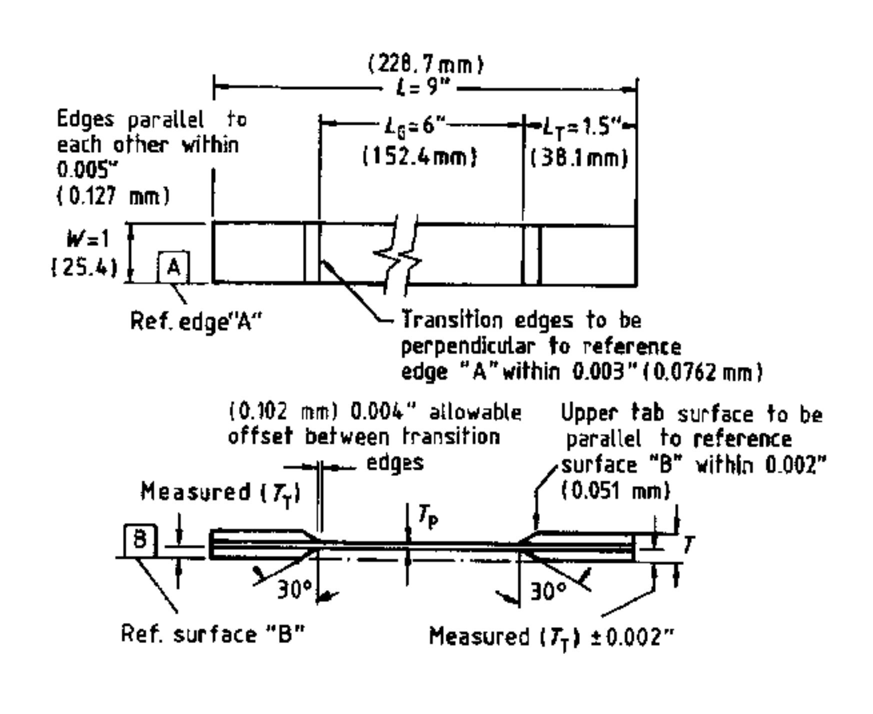
由复合材料制备的层合板可有许多种铺层方式，其表征与单向复合材料层板非常相似。在这一节中，我们主要讨论层板的测试，并且在以下的章节中对层板的损伤容限进行讨论。复合材料实验方法将在这一卷的第 11 章和第 12 章中进行广泛的论述。

• p. 108 •

3.6.1 拉伸试验方法

拉伸试验用来测量单向拉伸强度、杨氏模量和泊松比。ASTM 标准 D-3039 描述了基

本要求和测试步骤，拉伸试样是直边的，并胶接加强片，形成固定的夹具位置。0°层板试样的宽度为 12.7mm，厚度一般为 6 层；90°层板试样的宽度为 25.4mm，厚度一般为 8 层。样品的总长为 22.9cm，而测试段为 15.2cm。测试样品的几何形状如图 3-11 所示，试样的厚度公差不应超过±2%，试样应由平板精密加工而成，且贴好加强片试样的边缘不应有损伤，而且平行度在 0.127mm 之内。加强片的平行度也应在 0.127mm 之内，其表面应平行于参比物，误差小于 0.0508mm。



W	L	L_G	L_T	T	T_T	T_P	
±0.0156	±0.1250	±0.0625	±0.0625	±0.0150	±0.0050	—	inches
0.396	3.175	1.5875	1.5875	0.361	0.127	—	mm

图 3-11　拉伸试样的尺寸

拉伸试验是利用夹具与试样之间的摩擦力进行的。试样首先被放置在夹具之间，放好后夹紧。然后，试样受到以 0.02cm/min 拉伸速度拉伸的单向外载力。为了确定试样的应变，将电阻应变片贴在试样上，在测试过程中进行检测。应变片电阻为 350Ω，其长度为 3.175mm 或 6.35mm，它在测量时应该发热最小。典型的方法是将三个应变片置于一个试样上，其中相对于加载方向，两个应变片位于纵向，一个位于横向。应变片位于试样测试段的几何中心位置，纵向应变片被置于试样相对的两个面上。应变片可以连续记录，或者随载荷进行不连续测量。图 3-12 至图 3-14 显示了单向复合材料的 0°拉伸测试的典型结果。电阻应变仪也能用来监测应变。

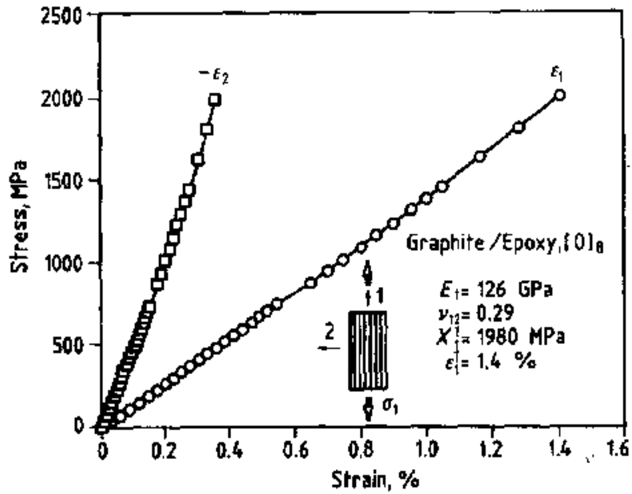


图 3-12 $[0]_8$ 石墨/环氧样品的拉伸应力-应变曲线

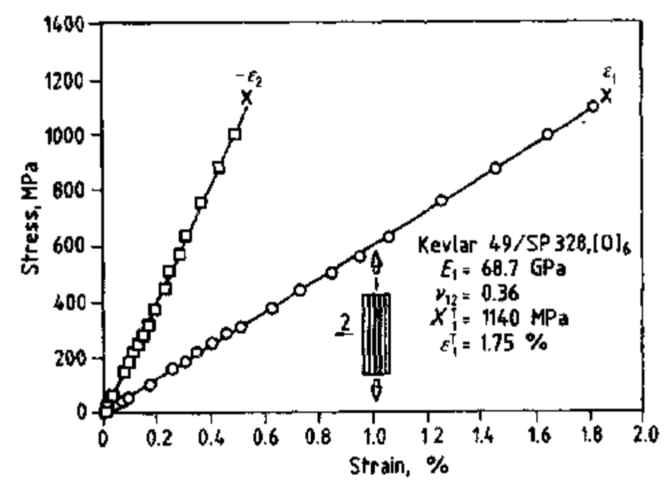


图 3-13 $[0]_6$ 芳纶/环氧样品的拉伸应力-应变曲线

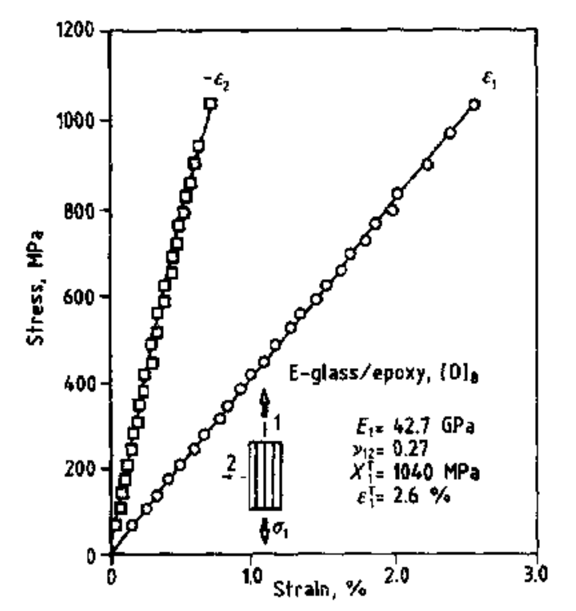


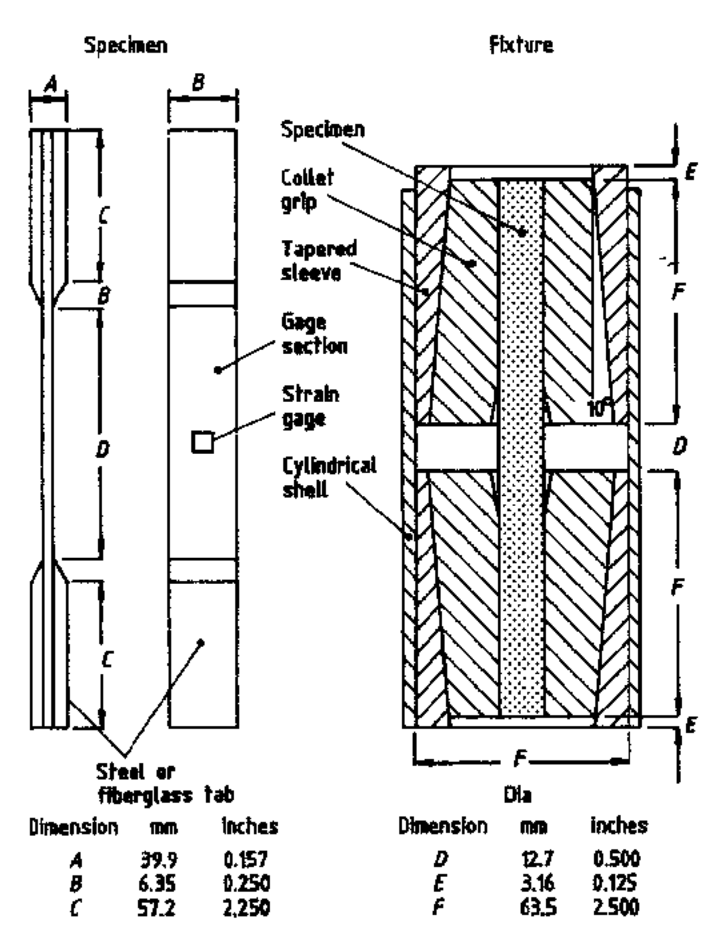
图 3-14 $[0]_8$E 玻璃/环氧样品的拉伸应力-应变曲线

3.6.2 压缩试验方法

复合材料的固有性质中最难测量的可能是压缩强度性质，这是因为轻质样品的几何变化导致所加负载的异常，从而因几何尺寸的不稳定性而增加了破坏发生的几率。因此，为了完成给定复合材料的压缩强度的准确测量，已经发展了相当复杂的加载固定装置和样品形状。

· p. 110 ·

本节将讨论一般的压缩试验方法，其特点是样品测试段长度相对较短，长度方向上不受支撑。依靠楔形摩擦夹具，测试试样通过摩擦而受载。必须有相关的试验固定装置，以保证加载方向与样品的中心线处于同一直线上。为了满足这一要求，发展了几种试验固定结构，其一是如图 3-15 所示的 Celanese 试验固定装置(ASTM D-3410-75)。Celanese 固定装置运用了圆锥形摩擦夹具，并配以圆柱形末段配合装置。圆柱形末段配合装置的同轴承载性是通过夹具中空部分的配合装置来保证的。试样尺寸见图 3-15，它长 141mm，宽 6.4mm，测试段长为 12.8mm。带斜边的加强片粘于试样上，用以传递载荷。应变片粘在试样上，用来测量模量。



Dimension	mm	inches
A	39.9	0.157
B	6.35	0.250
C	57.2	2.250

Dimension	mm	inches
D	12.7	0.500
E	3.16	0.125
F	63.5	2.500

图 3-15 符合 ASTM D3410-75 标准的 Celanese 压缩试样和试验夹具

· p. 111 ·

IITRI 测试方法是由 Illinois 工程学院的技术研究所提出的,它采用与 Celanese 测试方法相同的几何尺寸,但加载的固定装置是不同的。如图 3-16 所示,IITRI 测试方法采用线性导向和硬质抓柄,以确保同轴的承载性,载荷通过钢质基座中带锯齿的楔子作用于试样上。IITRI 的固定装置也可进行改进,以适用于宽度大于 0.64cm 的试样。此外,支撑滚轴是为限制样品的柱的不稳定性的,可以加在楔形摩擦夹具上。

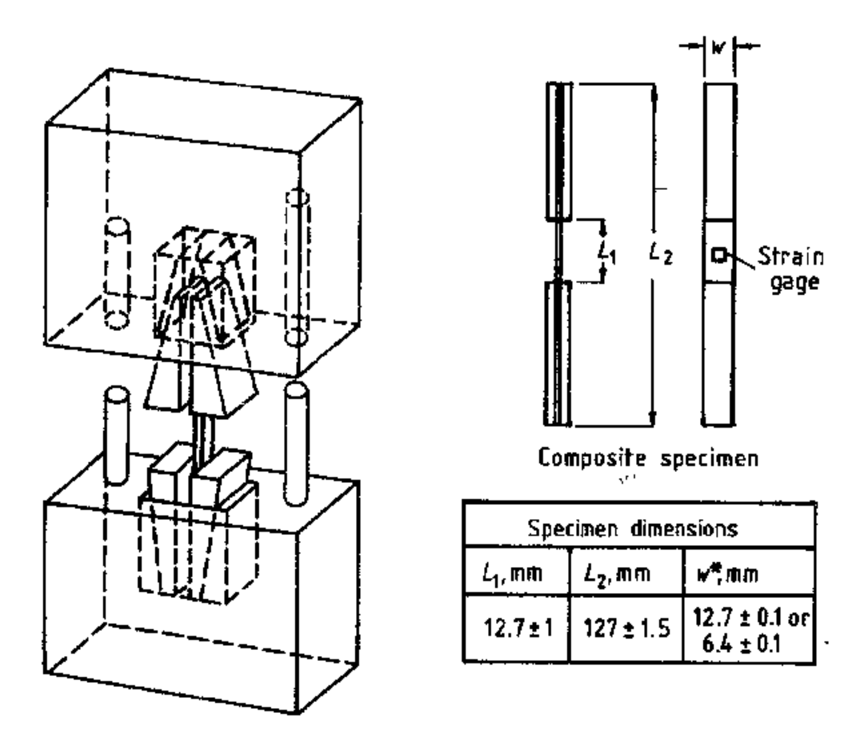


图 3-16　改进的 IITRI 压缩试验夹具和样品尺寸

3.6.3　剪切试验方法

剪切试验用来获得复合材料体系的极限剪切强度、极限剪切应变和剪切模量。复合材料薄板或层压板的剪切性质的恰当表征需要三个不同的模量和强度的评价。在层压板平面(1—2)内的薄板性质被称为面内剪切性质,而在 1—3 和 2—3 面内的性质被称为层间剪切性质。到目前为止,测试方法已经发展成为薄板面内性质的评价。复合材料层压板的剪切试验一般只局限于评价层压板平面的性质。尚无试验方法能提供所要求的复合材料层压板的固有层间性质。一般有四个可接受的试验方法来评价面内剪切性质,它们是±45°试件测试、离轴试件试验、轨道剪切测试方法和扭摆测试。±45°试件测试方法中典型层压板的几何尺寸为:长 229mm、跨距 152mm 和宽度 38mm。

· p. 112 ·

对于±45°取向的层压板,从层压板理论可知,在薄板坐标系中剪切应力和应变可表示为层板纵向应力 σ_x、纵向应变和横向应变分别为 ε_x,ε_y,它们符合下列关系:

$$\tau_{12} = \sigma_x/2 \tag{3-13}$$

$$\gamma_{12} = |\varepsilon_x| + |\varepsilon_y| \tag{3-14}$$

其中 x 和 y 代表层板的纵向和横向。因此,层板的剪切模量很容易从 $\sigma_x/2$ 对 $|\varepsilon_x| + |\varepsilon_y|$ 做

图得到的曲线的斜率获得。极限剪切应力定义为 $\sigma_x/2$ 的最大值，而极限剪切应变 γ_{12}^{ult} 是相对应的 $|\epsilon_x|+|\epsilon_y|$ 值。

值得注意的是有一种转换式，层板剪切模量可以直接从式(3-15)中获得

$$G_{12}=\frac{E_x}{2(1+\nu_{xy})} \tag{3-15}$$

式中，E_x 和 ν_{xy} 分别是±45°取向的层压板纵向模量和主泊松比。图 3-17 显示了剪切响应的一个例子。

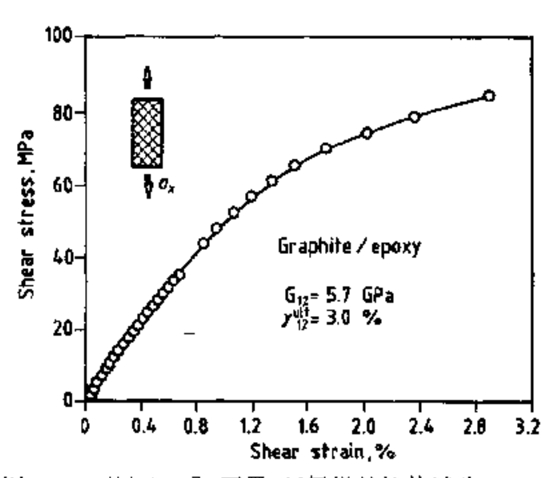


图 3-17 从[±45]$_{2S}$石墨/环氧样品拉伸试验获得的剪切应力-应变曲线

3.6.4 弯曲试验方法

图 3-18 是四点弯曲试验的示意图，图 3-19 是三点弯曲试验的示意图。对于如石墨/环氧和硼纤维/环氧复合材料等高模量材料的测试，推荐在四点梁的 1/4 跨距处加载。这些测试方法被用来确定弯曲强度和模量。这种测试并不用来产生设计数据，然而，它确实可提供一个简单的质量控制的测试方法。对于连续纤维增强的高模量复合材料的弯曲测试，一般限于相对试样轴 0°或 90°取向的单向增强的纤维复合材料。

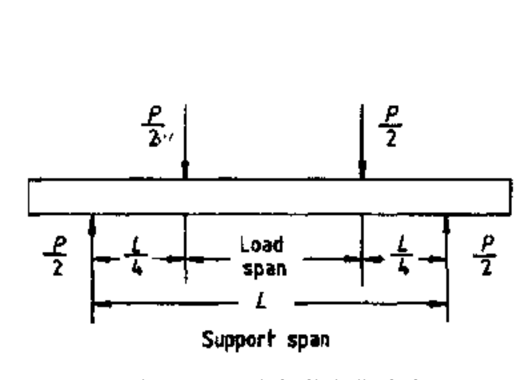


图 3-18 四点加载弯曲试验

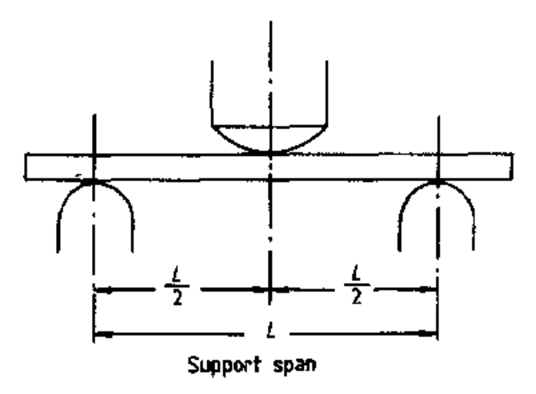


图 3-19 三点加载弯曲试验

• p. 113 •

ASTMD 790-71 给出了压头和支点半径的特殊规定。跨厚比 L/d 依赖于平行于试样轴的拉伸强度与剪切强度之比。上述强度比小于 8∶1 时，L/d 取 16，典型例子是玻璃纤维增强的复合材料。对于像石墨纤维/环氧和硼纤维/环氧这样的高模量复合材料，在单向增强复合材料呈 0°取向时 L/d 取 32，而呈 90°取向时 L/d 取 16。从 ASTM D790-71 中可以找到试样尺寸的规定。

在确定拉伸强度时，采用对试样加载直至破坏。对于三点弯曲加载的情况，可从下列关系式确定最大拉伸应力：

$$S_m=\frac{3PL}{2bd^2} \tag{3-16}$$

式中，b 是梁的宽度。对四点梁的 1/4 跨距处加载的情况存在如下关系：

$$S_m = \frac{3PL}{bd^2} \tag{3-17}$$

应该注意的是式(3-16)和(3-17)仅在材料的应力-应变曲线呈线性破坏时才成立。如果发生非线性应力-应变行为，从关系式中得到的 S_m 将会出现误差。如果偏差较大，在计算 S_m 时必须进行适当调整。

对于三点弯曲加载的情况，可从下列关系式确定模量：

$$E_B = \frac{L^3 r_1}{4bd^3} \tag{3-18}$$

式中，E_B 是弯曲弹性模量(N/m^2)，r_1 是载荷-形变曲线的初始直线部分的斜率的正切(N/m)。对于四点弯曲加载的情况

$$E_B = \frac{0.17L^3 r_1}{bd^3} \tag{3-19}$$

3.6.5 模式 I 层间断裂试验

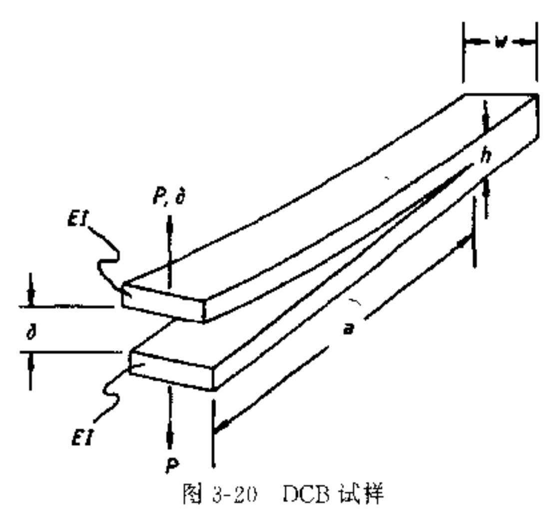


图 3-20 DCB 试样

模式 I 层间性能试验采用如图 3-20 的双悬臂梁(DCB)试样。DCB 试样的柔量 C 可以从弹性梁理论获得

$$C = \frac{2a^3}{3EI} \tag{3-20}$$

式中，a 是预制裂纹的长度，EI 是梁的弯曲刚度。

应变能释放速率 G_I 从下式给出：

$$G_I = \frac{P^2}{2W}\frac{dC}{da} \tag{3-21}$$

其中 P 是施加的载荷，w 是试样的宽度。从式(3-20)和(3-21)可得出：

$$G_I = \frac{P^2 a^2}{wEI} \tag{3-22}$$

当 $P = P_c$ 时，G_I 达到临界值 G_{IC}

$$G_{IC} = \frac{P_c^2 a^2}{wEI} \tag{3-23}$$

有几种方法可简化层间断裂试验数据(Carlsson 和 Pipes，1987)。

· p. 114 ·

3.7 损伤容限

宇航复合材料的损伤容限定义为复合材料结构在承受低速、看不见损伤的一定程度冲击后，仍可保持适当的残余强度的能力。在复合材料结构的使用过程中，由于工具的坠落而产生的低速冲击，会导致损伤等隐患，这是一个重要的问题。主要的问题是偶然发生的冲击载荷对损伤程度的影响，这种损伤经常发生在层合板的内部，而在外表面是看不出

的。表征损伤容限的主要目的是发展经验的、可分析的方法，来预报由于这类损伤而导致的结构性能的下降。

前面讨论的基本材料性质的测试对确定设计容许的数据是很重要的。然而，同样需要确定复合材料的抵御损伤容限的能力。由于高聚合物基复合材料低的抗层间断裂性质，其损伤容限的表征或测试基本上集中在复合材料的分层和低速冲击试验上。

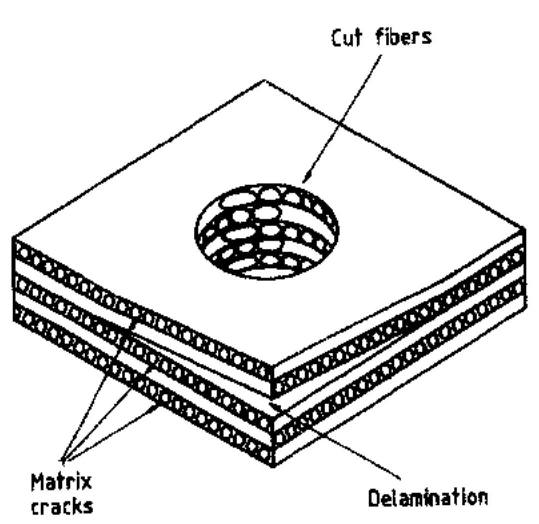


图 3-21 复合材料层板中分层和其它部分损伤机理

石墨纤维/环氧复合材料已经被用在许多宇航的次级结构中，在军用飞机中这类材料也被用在主结构上，如机翼和尾翼。普通的石墨纤维/环氧复合材料由于脆性而容易导致损伤，从而不能获得最大程度的重量减轻。限制连续纤维增强聚合物基复合材料充分运用的主要妨碍是它们固有的分层趋向。如图 3-21 所示的分层现象是限制先进复合材料的使用寿命的最普遍的破坏类型，它也是先进复合材料最重要的工艺问题。

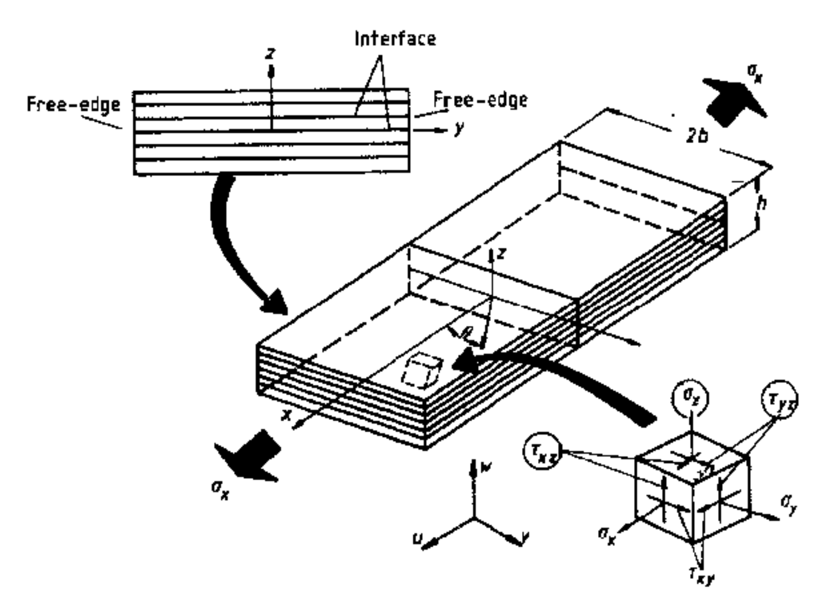


图 3-22 复合材料层板中的层间法向和剪切应变

分层有不同的原因。在制造过程中预浸料的不恰当固化，可能会导致分层。像洞的自由界面一样，由于冲击损伤或三维层间应力，导致在分层部位产生无应力边界或应力不连续。如图 3-22 所示，层间法向应力 σ_z 和剪切应力 τ_{xz} 和 τ_{yz} 都是有害的。图 3-23 显示在典型的复合材料中，层间应力的不连续性可导致分层现象。

• p.115 •

在复合材料加载过程中，主要发生三种断裂形式，称为纤维断裂、纤维间横向的基体开裂和层间断裂或分层。在多向增强的层板中，工作载荷很少使纤维发生断裂。纤维间基

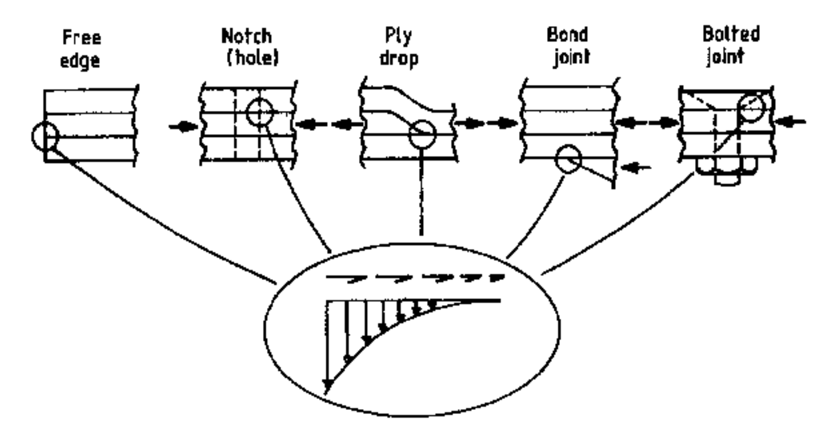


图 3-23 复合材料结构中由于典型的不连续性而导致的层间应力

体开裂发生在低拉伸应力时垂直于纤维的方向上，对复合材料性能的降低并不起主要作用。

由于层合板中受压缩载荷，层间应力也会发展。在层合板中压缩载荷作用的结果能导致局部和整体的屈曲现象。这种现象是由于层间裂纹扩展和层与层之间的分离而导致的。

• p. 116 •

普通的石墨纤维/环氧复合材料在低速冲击下，存在着一种相当的隐患，这种损伤可能是看不出的。然而，内部的分层可能相当严重，从而导致压缩强度和结构刚性的损失。复合材料结构的残余压缩强度可能是由分层的大小和位置所控制。因此，复合材料结构应该设计成能阻止分层的发生和扩展的形式。由于不可能控制引起分层的低能量冲击，复合材料结构设计者必须假设初始时层合板中分层现象是存在的，通过运用智能设计控制它们的增长。

目前对于复合材料结构的损伤容限原理相当地依赖于冲击损伤，它可以预报复合材料结构在损伤条件下所能承受的设计载荷，这种损伤条件包括探测出看不见的冲击损伤。由于这些要求，设计允许的最大应变限制在 0.4%左右。然而，为了进一步减轻重量和获得更好的损伤容限性能，从更高的设计角度可考虑提高设计应变到 0.6%。

传统的石墨纤维/环氧复合材料是脆性的，具有很低的抵抗由于低速冲击而导致的分层的增长和层间分离的能力。虽然增韧的石墨纤维/环氧复合材料表现出较好的性质，尤其是抵抗分层的能力，但在热、湿的条件下它们的性质仍应注意。石墨纤维/环氧复合材料的层间分离已得到了较好的控制。

近年来，像石墨纤维/聚醚醚酮复合材料这样的热塑性复合材料，已经显示出在控制分层断裂上有相当的优势。与环氧树脂复合材料相比，热塑性复合材料基体大幅度地提高了层间韧性(G_{Ic}为 1500 J/m^2 比 150 J/m^2)。增韧聚合物基复合材料的讨论(包括热塑性复合材料)可从 Johnston(1987)和 Newaz(1989)编辑的两种 ASTM 刊物中找到。

疲劳加载在宇航结构中是很普遍的，同样值得注意的是由于疲劳引起的结构分层的产生和发展。除了对热塑性复合材料的基本原理了解得不够深入之外，对于热固性和热塑性复合材料在疲劳载荷下的分层的发展已经得到了很好的研究。目前已经清楚：在疲劳载荷下，分层导致的裂纹扩展速率是相当快的。对于石墨纤维/环氧和热塑性复合材料，可用 Paris 类型的公式表达，其中 n 值较高，为 8－20。可以看出疲劳增长的周期较短。因此，可

以用一种获得适当的损伤容限的设计方法，即基于应力强度门槛值的基础来进行设计，这样可以避免由于疲劳加载而引起的小的分层裂纹的扩展。

对于各向异性叠层材料体系，实际结构的复合度可从Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型断裂模式和几何与材料的不连续性几个方面导出。进而，可采用非线性原理，它能解决更复杂的分层问题。非线性的起源可能是热塑性复合材料的大形变或材料的韧性。这样，剩下的问题就是通过材料和结构的设计，来避免在飞机结构中的这种断裂模式。

·p.117·

在使用和保养过程中，最严重和经常发生的事情是受到外部物件的横向冲击。由于因冲击而产生的应力波的分布是时间和位置的函数，加之复合材料的不均匀性和各向异性以及加载速度的复杂性，因此其表征是相当复杂的。所以，加载速度是需要考虑的一个重要的变量；另一个重要的因素是受载部件的边界条件，它影响着冲击加载的过程。在实际情况中，这些条件是千变万化的，因而很难确定能转化到经验分析模型的转化式。所以，一种方法就是通过比较这些条件来确定变量，以及建立一些经验因子，来调整实验室结果与实际结构行为之间的差异。

另一方面，在持续长期或循环环境加载条件下，分层对于复合材料的持久性是极其关键的。在一定的加载条件下，即使是横向开裂也是很严重的，因为横向开裂会引发其它的分层现象的增长。图3-24说明了局部损伤对结构的各种威胁。在弯曲载荷下，会产生两种类型分层，即：

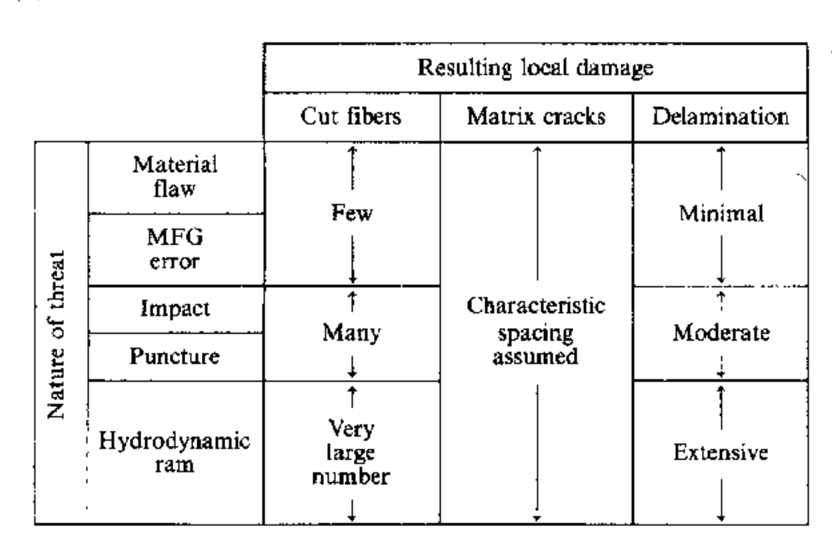


图3-24 不同的结构隐患引起的各种局部损伤

(a) 在靠近外表面处的拉伸区域中，因拉伸应力达到最大值而产生边界分层。

(b) 在弯曲状态下，靠近中心面处由于层间剪切应力占主导地位，从而产生剪切分层。

一种破坏模式相对其它模式成为主导地位的几率，依赖于梁的跨厚比，或者需考虑的面和边界条件。当边界分层缓慢地增长时，它是拉伸轴向应变的函数，依赖于加载速率，而当加载能量达到临界水平时，剪切分层会突然、快速地发展。所以，剪切分层模式将在冲击载荷下成为主导模式，而在准静态加载时，多种模式可共同发展。

·p.118·

3.7.1 损伤的表征和检测

在制造过程中,层间的微缺陷可能已形成。在使用过程中损伤将会发展。在大多数情况下,这些微缺陷或损伤或许可以用两维圆形层间分离图解来描述。在薄的试样中,这类裂纹通过在宽度方向上的增长而形成一维分层。损伤的大小以及在厚度方向上的位置,与加载模式、加载方向和层合板的铺层有关。所以,由于加工和使用中力学载荷而导致的损伤是一个重要因素,它会引发在工作载荷下层合板性能的相应变化。所以,对损伤的可靠和准确的检测方法,以及几何上的表征和准确的解释不能言过其实。

到目前为止,最好的检测层间分层形态的方法是超声波C扫描技术。只要不被靠近外表面的其它分层部位所掩盖,运用现代超声波系统,可以获得任何分层的平面尺寸和位置。通过C扫描探测,并结合其它的无损检测(NDT)方法(如X射线照相术等),可以获得其中缺陷和损伤的所有形貌。通过对受损层板截面的微观分析(如断口形貌),可以对NDT测试结果进行核实。对于实验室中制备的窄的、预制单向损伤的样品,在加载时层间损伤的尺寸、位置和发展可以用直接的在线视频观察进行检测和跟踪。在外载条件下,已经存在的损伤(缺陷)增长的几率依赖于试样的尺寸、加载模式和加载方向,但主要依赖于复合材料层板的层间断裂韧性(IFT)的特性。IFT特性及其对复合材料组成的依赖性,已经在许多的出版物中进行了广泛的讨论。这些书中的结论是通过适当的层板铺层设计和复合(如混杂),可以使IFT获得显著的提高,换言之,它对提高材料的损伤容限起了正的效应。在多向铺层的层板中,平面裂纹的增长会被存在的纤维所阻止,即在原来的裂纹方向上消失,另一方面,层间的损伤也可能未受干扰而在准均质的和各向同性的层间平面中增长(如同裂纹在各向同性的均匀中间相中增长一样)。因此,分层在结构复合材料中是一个主要的问题。

Ishai等人(1988)对损伤容限和层间损伤进行了更细致的讨论。

3.7.2 压缩载荷和层板的屈曲

导致层板的层间损伤或缺陷产生的最严重的加载条件是压缩模式。在这种模式中,受损的层板由于内部的屈曲现象的存在,极易产生破坏。对这类机理已进行了大量的分析研究和实验研究,结果发现这种屈曲现象提供了另一种分层增长的动力,换言之,由于层合板中部分分层而产生结合力减弱。在由NASA和一些飞机工业提出的标准测试规程中,建议冲击过程后施加单向压缩载荷。这些加载测试是对尺寸相对较大的样品,称为结构测试。

· p.119 ·

考虑到测试数据的可靠性,需要相当数量的大尺寸样品,因而这些测试是昂贵的。将来为了研究受冲击试样的残余疲劳寿命,或许将引入一个循环压缩加载试验,这类平板测试的程序需要相当的资金,因而它将仅限于特定的研究中心。这里建议一种新的方法,它是基于初步的测试方法而建立与简化的、对预冲击后残余特性进行表征的技术。在这个方法中,冲击和预冲击载荷置于小的梁上,可以直接检测在加载过程中损伤的形成、发展机理和对极限破坏的影响。

运用梁试样也可以进行残余压缩疲劳测试,从结构设计、材料工程和质量评估的不同

要求出发，对于用梁试样代替板试样表征损伤容限的限制和优点应该进行评估。

3.7.3 残余性能

工程设计必须考虑这样的事实，即复合材料结构可能含有已形成的制造缺陷和由于偶然受载而产生的损伤，它会影响设计的许用值。层间缺陷对平面内的拉伸载荷不敏感。另一方面，在平面内压缩载荷下产生的损伤容易发展，受损的层板的相应残余压缩强度基本上低于初始的样品。同样，在循环载荷下存在的分层也会发展，因此相对于初始的试样，其疲劳寿命倾向于降低。在大部分损伤容限研究中采取将受冲击的层合平板的残余压缩性质对初始冲击能量做图。

先进复合材料的损伤容限测试方法尚未完全成熟，这主要是因为其应用中破坏的发展模式是极其复杂的。除了像分层这样的主导裂纹外，对相互制约的破坏模式的损伤容限的测试方法仍在继续发展。目前的方法一般是半经验地处理实验数据。一种通用的方法是评估残余性质，并与损伤尺寸和发展模式相关联，换言之，它可与层板中应力的状态和分布相关联。

3.8 参考文献

Agarwal, B. D., Broutman. L. J. (1980), *Analysis and Performance of Fiber Composites*. New York: John Wiley & Sons.

Bellenger, V., Fontaine, E., Fleishmann, A., Saporito, J., Verdu, J. (1984), *Polym. Degrad. Stab. 9 (4)*, 195.

Carlsson, L. A., Pipes, R. B. (1987), *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, Inc.

Carpenter, J. F. (1977), *Assessment of Composite Starting Materials: Physicochemical Quality Control of Prepregs*, AIAA/ASME Symp. Aircraft Composites, San Diego, CA.

Enns, J. B., Gillham, J. K. (1983), *J. Appl. Polym. Sci. 28*, 2567.

Flynn, J. H., Wall, L. A. (1966), *Res. Nat. Bur. Stds. 70A (6)*, 487.

Garton, A. (1984), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 25 (2)*, 163.

Gillham, J. K. (1976), *Polymer Eng. Sci. 16*, 353.

Hagnauer, G. L. (1980), *Polymer Composites 1*, 81.

Hagnauer, G. L. (1981), *It Res. Dev. 23 (4)*, 123.

Hagnauer, G. L., Dunn, D. A. (1980), in: *Materials 1980, 12* (12th Natl. SAMPE Technical Conf.), pp. 648–655.

Hagnauer, G. L., Dunn, D. A. (1982), *Ind. Ed. Chem. Prod. Res. Dev. 21*, 68.

Hagnauer, G. L., Dunn, D. A. (1984), in: *Plastics in a World Economy, ANTEC '84, Society Plastics Eng. 42nd Annu. Technical Conf. and Exhibition*, pp. 330–333.

Ishai, O., Rotem, A., Lifshitz, J. (1988), *Damage Tolerance Evaluation of Structural Composite Materials*. Haifa: Technion R & D Foundation.

Johnston, N. J. (Ed.) (1987), *ASTM STP 937*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Koenig, J. L. (1983), *Quality Control and Nondestructive Evaluation Techniques for Composites, Part II Physicochemical Characterization Techniques. A State-of-the-Art Review*, U.S. Army Aviation R & D Command, AVRADCOM TR 83-F-6.

May, C. A., Hadad, D. W., Browning, C. E. (1979), *Polymer Eng. Sci. 19*, 545.

Mestan, S. A., Morris, C. E. M. (1984), *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C24(1)*, 117.

MIL-HDBK-17 (1987), *Plastics for Aerospace Vehicles. Part 1 – Composite Materials for Aircraft and Aerospace Applications, Vol. 1 – Guidelines*. Watertown, MA: U.S. Army Mater. Lab.

Newaz, G. M. (Ed.) (1989), *ASTM STP 1044*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Schapery, R. A. (1968), *J. Composite Materials 2 (3)*, 280.

Tsai, S. W., Hahn, H. T. (1980), *Introduction to Composite Materials*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co.

Whitney, J. M., Daniel, I. M., Pipes, R. B. (1982), *Experimental Mechanics of Fiber Reinforced Composite Materials*. Brookfield Center, CT: Soc. Experimental Mechanics.

Zukas, W. X., MacKnight, W. J. Schneider, N. S. (1983), in: *ACS Symp. Ser. 227* (Chemorheology of Thermosetting Polymers). Washington, D.C.: Am Chem. Soc., pp. 223–250.

4 金属基复合材料

Krishan K. Chawla
Department of Materials and Metallurgical Engineering,
New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM, U. S. A.
（赵昌正 译）

目 录

符号与缩语表

a	裂纹长度
a	纤维半径
A	疲劳裂纹扩展参数
b	基体外壳半径
d	纤维直径,密度
D	扩散系数
E	弹性常数(一般的)
E	杨氏模量
E_0	无裂纹材料的模量
E_t	横向杨氏模量
f	下标:纤维
g	重力加速度
G	剪切模量
h	复合材料的高度
I_A	纤维/基体界面面积
J_c	临界电流密度(超导体)
k	玻尔兹曼常量
K	体模量
ΔK	循环应力强度因子
ΔK_{th}	门槛应力强度
K_{Ic}	平面应变断裂韧性
(l)	液体
l	复合材料长度,轴长度
m	疲劳裂纹扩展指数
m	下标:基体
n	蠕变应力指数
N	(循环)次数
N_c	临界速度(r/min)
p	界面与基体间的压力
p	性能
p	下标:颗粒
P	载荷
r	几何参数

R	凝固速率
R	应力比
R_i	内径
R_o	外径
(s)	固体
s	非连续增强体的长径比
S	应力幅度
S, S'	Al-Cu-Mg 系中的析出相
t	时间
T	温度
ΔT	温度间隔
T_c	临界温度(超导体)
T_m	熔化温度
V	体积分数
w	下标:晶须
w	复合材料宽度
x	反应层的厚度
Y	常数,几何因子
α	线性膨胀系数
$\Delta\alpha$	热失配
ε	蠕变应变
ε	应变
θ'、θ''	Al-Cu 系中的析出相
λ	纤维间距
ν	泊松比
σ	强度
σ	应力
$\Delta\sigma$	循环应力范围
σ_0	摩擦应力
σ_a	循环应力幅度
σ_m	平均应力
σ_r	径向应力
σ_θ	切向应力
σ_z	纤维方向应力
ARALL	芳纶铝层合板
C-PFZ	无碳析出区
CMC	陶瓷基复合材料

CTE	热膨胀系数
CVD	化学气相沉积
CVI	化学气相浸渗
DC	直冷
FP	多晶 α-氧化铝纤维(商品名称)
GP	Guinier-Preston 区
HIP	热等静压
HREM	高分辨电子显微镜
LEFM	线弹性断裂力学
MMC	金属基复合材料
MRI	磁共振成像
NASP	美国国家航天飞机(计划)
OPIT	氧化物-粉末-管法
PMC	聚合物基复合材料
PRD-166	氧化铝+氧化锆纤维(商品名称)
PVD	物理气相沉积
SCS-6	碳化硅纤维单丝(商品名称)
SEM	扫描电子显微镜
SHS	自蔓延高温合成
TEM	透射电子显微镜
XD	一种生产复合材料的专用方法

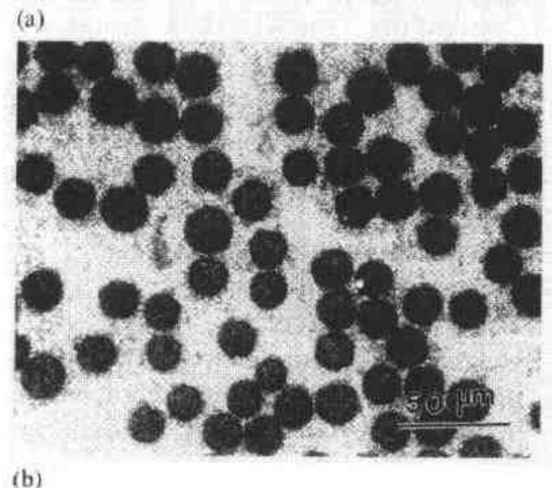
4.1 前　言

复合材料可定义(Chawla,1987)为由两种或两种以上物理和化学性质不同的、按适当形式排列或分布的相组成的材料。它具有任一组分单独存在时没有的特性,通常一个组分为基体,其中分布着增强相,因此基体组分为连续相。如果基体组分为金属,则这样的复合材料称为金属基复合材料(MMC)。增强体可为颗粒、晶须、短纤维或连续纤维。

决定复合材料特性的三个因素是增强体、基体和界面。早先,基体的作用认为是固定强而刚性的纤维或其它类型增强体的介质或粘结剂。这种观点在聚合物基复合材料领域特别流行。经过很多年后人们已经认识到,基体的微结构及它的力学性能对复合材料的总体性能有显著影响。这在金属基复合材料中更是如此,因为正是与纤维、晶须或颗粒的作用可能引起金属基体微结构的变化,因而造成像强度、韧性等结构敏感性能的变化。



(a)



(b)

图 4-1　几种金属基复合材料典型的微结构:
(a)颗粒增强复合材料(SiC_p/Al);
(b)连续纤维增强复合材料(Al_2O_3/Al-Li)

本章中将首先简要地介绍几种重要的金属基体材料和若干种常用的增强体,然后阐述金属基复合材料的各种制造方法、各种金属基复合材料中界面区的结构特征和不同金属基复合材料的性能,最后将指出金属基复合材料的各种用途。

4.1.1　金属基复合材料的种类

有三类金属基复合材料(MMCs):颗粒增强 MMCs,短纤维或晶须增强 MMCs,连续纤维或薄片增强 MMCs。图 4-1(a)和(b)中示出了颗粒增强(SiC_p/Al)和连续纤维增强(Al_2O_3/Al-Li)复合材料的典型的微结构。

颗粒增强或非连续增强 MMCs(用术语非连续增强 MMCs 表示含有短纤维、晶须或颗粒增强体的金属基复合材料)具有特别重要的意义,原因如下:

——与连续纤维增强复合材料相比颗粒增强复合材料比较便宜,价格非常重要,大量应用时尤其如此;

——可用常规的冶金加工方法、如铸

造和粉末冶金，以及随后的轧、锻、挤等二次加工常用方法；

——比未增强的基体具有更高的使用温度；

——模量和强度提高；

——热稳定性增加；

——更好的抗磨损性能；

——与纤维增强复合材料相比具有较好的各向同性。

在大量的非连续增强复合材料中铸造金属基复合材料比粉末冶金复合材料便宜。有两类铸造金属基复合材料：

· p. 126 ·

(a)含有局部增强体的铸造复合材料；

(b)含有全面增强体及可锻合金基体的铸造复合材料坯，这种复合材料坯经锻或挤后再轧或用其它成型方法加工。

4.1.2 重要的金属基体材料

多种金属及其合金可用作基体材料，下面介绍最常用的金属基体材料的特性。

铝合金

铝合金由于低的密度和优异的强度、韧性和抗腐蚀性能在航空航天领域得到了大量的应用。这里要特别指出非常重要的沉淀硬化合金 Al-Cu-Mg 和 Al-Zn-Mg-Cu。沉淀硬化铝合金中最新的和最重要的发展是 Al-Li 系列合金。当锂以一次合金元素加入铝时能赋于合金优异性能——提高弹性模量和降低密度。不难理解，这种合金的主要应用目标是航空和航天工业。与上述的 Al-Cu-Mg 和 Al-Zn-Mg-Cu 合金类似的 Al-Li 合金是沉淀硬化合金。但是，Al-Li 合金中的沉淀硬化顺序比在常规的沉淀硬化铝合金中观察到的复杂得多。通常，这些合金除锂外还含有一些铜、锆和镁。Vasudevarv 和 Doherty(1989)报道了各种铝合金的现状。

· p. 127 ·

含过渡金属的快速凝固铝合金

用过渡金属的金属间化合物强化的方法可以得到在低于 375℃能在比强度上与钛合金竞争的铝合金。Allied-Signal 公司用快速凝固法(冷却速率>10^{6}K · s^{-1})研制了 Al-Fe-V-Si 系列合金，它们具有优异的综合力学性能。高的冷却速率得到十分细小的晶粒尺寸；使合金具有用常规的冶金方法不能获得的优异的综合性能。Allied-Signal 公司用称之为平面流动的铸造方法(planar flow casting process)制造快速凝固铝基四元合金，它们具有提高了的铁、钒和硅的溶解度，室温强度和韧性优良。硅的加入生成了热稳定的、40—50nm 的球状硅化物[$Al_{12}(Fe,V)_3Si$]。

钛合金

钛是一种重要的航空和宇航材料，它的密度为 4.5g · cm^{-3}、杨氏模量为 115GPa。钛合金的密度在 4.3～5.1g · cm^{-3}之间，模量为 80—130GPa。高的强度/重量比和模量/重量比非常重要。钛的熔点较高(1672℃)，强度能保持到高温，抗氧化和抗腐蚀性能优良。所有这些优点使钛成为一种理想的航空、宇航应用材料。钛合金用于喷气发动机(涡轮机和压气机叶片)、机身部件等，但钛是一种昂贵的材料。

在很高的速度下飞机的蒙皮被加热到很高的温度，在此温度下铝合金变得很弱，甚至熔融，因此必须应用钛合金。在美国的国家宇航飞机计划(NASP)中飞机的飞行速度超过马赫数 2，温度将高于钛合金能承受的温度，在这种情况下钛-铝化物是一种候选材料。

钛有两种晶形：α 钛具有六角形密排结构，低于 885℃稳定；β 钛具有体心立方结构，高于 885℃稳定。铝能提高 α 向 β 转变的温度，即铝是 α 的稳定剂。大多数其它合金元素(Fe，Mn，Cr，Mo，V，Nb，Ta)降低 α 向 β 转变的温度，即它们使 β 相稳定。因此，可以制造三类钛合金，即 α，α+β，β 钛合金。在航空及宇航工业中被称之为能承受大载荷的钛合金 Ti-6%A-4%V 属于(α+β)类合金。大多数钛合金不用其淬火态和回火态。通常在(α+β)区进行热加工，将结构粉碎，使 α 相以极其细小的形态分散。

钛对氧、氮和氢具有大的亲和力，钛中含有百万分之几的这些填隙原子将使其变脆而明显降低力学性能。这就是为什么用任何一种方法焊接钛时需要有保护气氛，常用在真空中的电子束技术。

镁合金

镁和镁合金是另一类非常轻的材料。镁是最轻的金属之一，它的密度为 1.74 $g \cdot cm^{-3}$。镁合金，尤其是铸造镁合金用于飞机齿轮箱壳体、链锯壳体、电子设备等。镁是一种六角形密排金属，冷加工困难。

· p. 128 ·

铜

铜具有面心立方结构，它普遍用作电导体，它的导热性能优良，容易铸造和加工。铜在复合材料中的主要用途之一是作为铌基超导体的基体材料。

金属间化合物

有很多其它的、不一定有序的金属间化合物也可供使用。有序金属间化合物合金具有长程有序结构，即不同的原子在晶格中占有特殊的位置。由于它们的有序结构金属间化合物中的位错比在无序合金中受到大得多的约束，因此能在高温下保持强度(在某些情况下强度有所增加)，这是此类金属间化合物的优点。例如，镍铝化合物直到 800℃，其强度随温度有明显增加，金属间化合物的缺点是它们的韧性非常低，其原因是：

(a)因为组织具有低的对称性因而滑移系不足。

(b)晶界弱。

为改善金属间化合物的韧性在若干冶金工艺上作过努力，快速凝固是其中的方法之一，另一种取得了巨大成功的方法是向 Ni_3Al 添加硼，硼迁移到晶界，将其增强。只要添加极少量的硼(0.06wt%)便可使韧性从约 20%增加到 50%左右。长程有序对回复、再结晶、晶粒生长这样一些扩散控制的现象也非常有效，使这些过程的激活能增加，速率减慢，因此有序化的金属间化合物显示出高的蠕变抗力。用金属间化合物作为基体材料制造复合材料来提高韧性是一种有效的方法。

在无序金属间化合物中主要的是二硅化钼($MoSi_2$)(Vasudevan 和 Petrovic，1992)，它具有高的熔点并在高于 1200℃的氧化性气氛中很稳定，通常用作炉子的加热元件，在高温下形成的 SiO_2 膜使 $MoSi_2$ 具有高的抗氧化性能。

4.2 制造方法

有很多种制造金属基复合材料的方法，主要是液态法和固态法，但有些方法可能包含各种沉积工艺或原位生长增强相的过程，现将各种方法归纳如下。

4.2.1 液态法

铸造或液态浸渍是用液态金属浸渍纤维束，或将纤维束通过液态金属熔池、使每根纤维被熔融金属润湿、除去多余的金属后得到复合丝。一束复合丝可用挤压使其结合成一体以制得复合材料，主要因为纤维难以被熔融金属润湿，因此只有比较少的几种金属基复合材料直接用液相浸渍法制造。当纤维预制件很容易被浸渍时，纤维与熔融金属之间的反应可能严重损伤纤维的性能。浸渍前在纤维上涂复能改善润湿性和控制反应的涂层得到了令人鼓舞的结果。但是其缺点是纤维涂层在浸渍前不能暴露于空气中，因为表面氧化将使涂层失去作用(Katzman，1987)。

• p. 129 •

挤压铸造或压力浸渍是使液态金属强制进入纤维预制件，压力一直施加到凝固结束。图 4-2 是用此方法的简图。由于此方法中熔融金属被强制进入纤维预制件中的小孔隙，因此并不要求熔融金属对增强体有好的润湿性。用此方法制造的复合材料的增强体与基体之间的反应最小，没有孔隙和缩孔等常规铸造缺陷。用惰性气体加压浸渍纤维预制件是液态金属浸渍法的另一种类型，可以廉价地直接制得最终形状的零部件(Cook 和 Warner，1991)。过程在压力容器的可控环境中进行，得到含纤维体积分数很高、形状复杂的构件(Cook 和 Warner，1991)。用压力铸造或挤压铸造法制得了氧化铝纤维增强金属间化合物基(例如 TiAl，Ni_3Al 和 Fe_3Al)复合材料(Nourbakhsh 等，1990)，基本合金于真空中熔化在坩埚中，纤维预制件单独加热，将熔融的基体材料(约高于熔点 100℃)浇注在纤维上并立即导入氩气，氩气的压力强制熔体浸渍预制件，熔体中通常含有添加剂以改善其对纤维的润湿性。

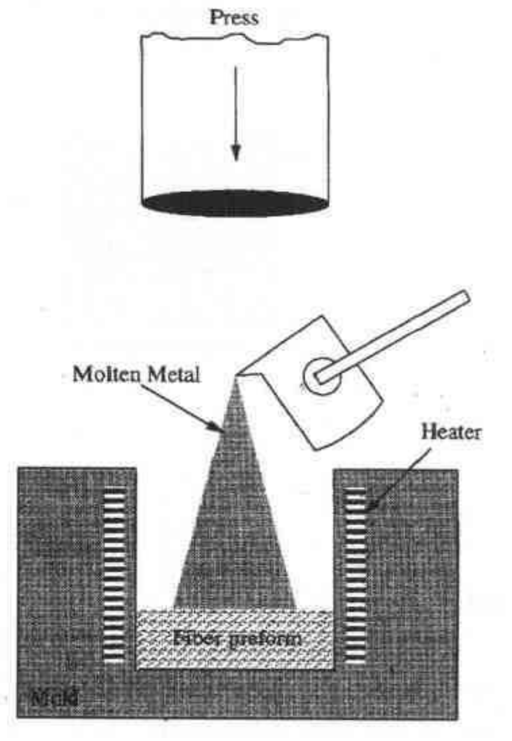


图 4-2 挤压铸造或加压浸渍法。液态金属强制进入纤维预制件，压力加到凝固完全结束

4.2.2 固态法

扩散粘接

• p. 130 •

扩散粘接是一种常用的连接同类或不同类金属的固态焊接工艺，相互接触的清洁金属表面的原子在高温下的互扩散使金属焊接在一起。这种工艺的主要优点为：(1)可以焊接品种广泛的基体金属，(2)控制纤维取向和体积分

数。缺点为:(1)焊接时间需若干小时,(2)高的焊接温度和压力需要高的费用,(3)只能制造有限尺寸的零件。扩散粘接法有多种类型,但它们都要求同时加压和高温。将基体合金箔和纤维排列、或复合丝或单层板按规定的次序叠层。图4-3是一种扩散粘接法的简图,图4-4为用扩散粘接法制造的碳化硅纤维/铝复合材料的横截面微结构。真空热压是金属基复合材料扩散粘接过程最重要的工序。也可用热等静压(HIP)来取代单向压力。HIP是用气体在容器内加压使复合材料结合成整体。用HIP比较容易在高温下对不同几何形状的部件加压。热轧扩散粘接是扩散粘接工艺的另一类型,用来制造由薄板状不同金属组成的复合材料,这种复合材料称为层合板金属基复合材料。

· p. 131 ·

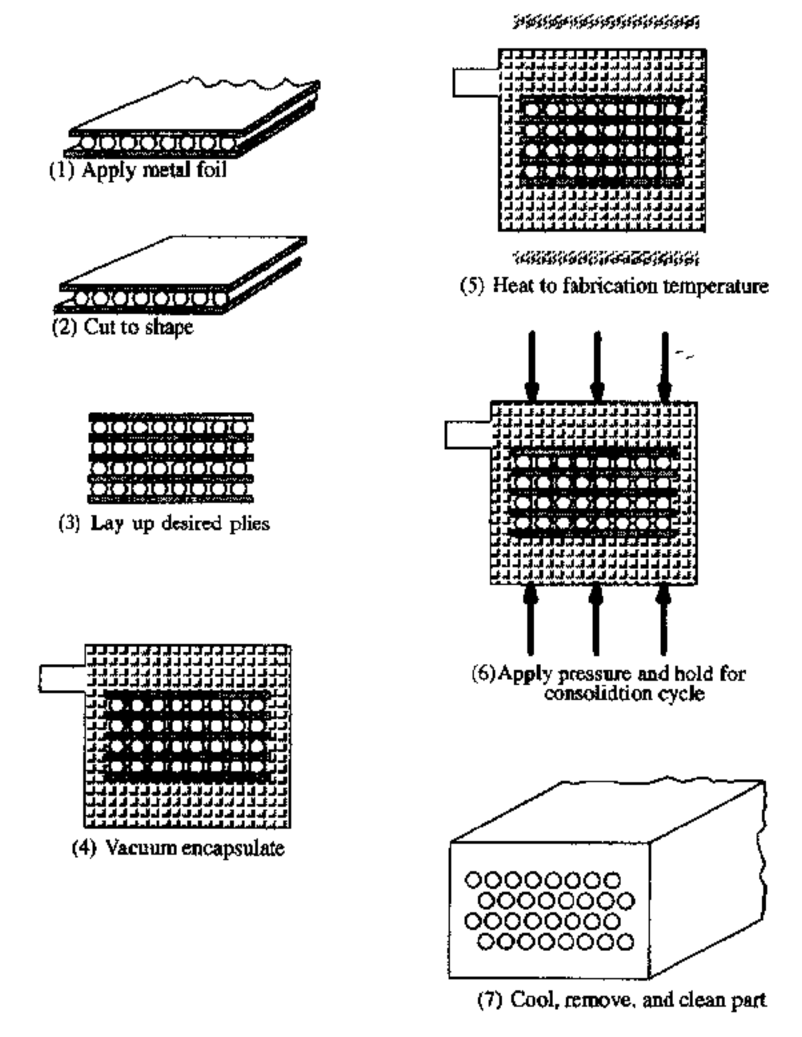


图4-3 扩散粘接法简图

形变法

形变法制造的金属/金属复合材料是在韧性的两相材料的机械加工过程(模锻、挤、拉或轧)中形成的,两相共同变形,使次要相伸长并在主相基体中成为纤维状增强相,这种材料有时也称为原位复合材料。形变法得到的复合材料的性质在很大程度上取决于起始材料的特性,而起始材料通常为用铸造法或粉末冶金法制造的两相合金锭。用形变法制造复

合材料受到起始材料的限制，起始材料中的两相均应是塑性的、并且具有相近的流变应力，因而可以同时变形和得到大的总应变。

铜基体中传统的铌基纤维状超导体和银基体中的氧化物基高 T_c 超导体是形变法制造的金属基复合材料中特殊的一类。在铜基体中含有铌/钛纤维和 Nb_3Sn 纤维的传统铌基超导体恐怕是连续纤维金属基复合材料中具有最大市场的两种。1987 年出现的高 T_c 超导体是一种革命性的发现，当时曾经指出(Chawla，1987a，p164)，某些成纤方法最终可用来以这些材料制造有用的零件。用任何一种工艺加工高 T_c 超导体都可能遇到两个主要的问题，它们是：

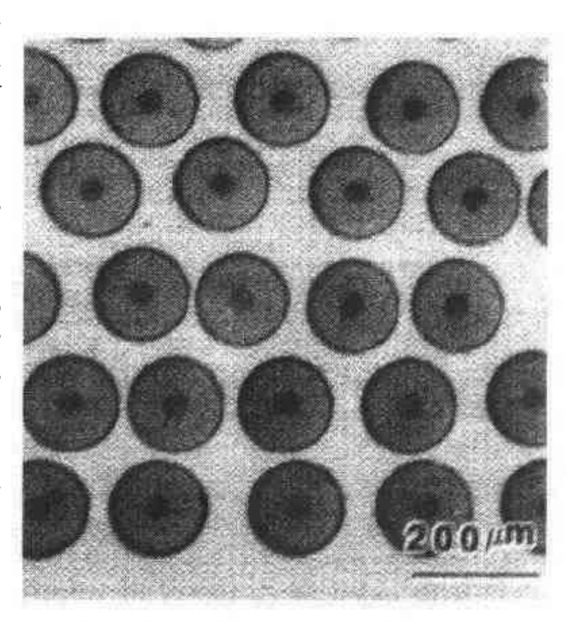


图 4-4　用扩散粘接法制造的 SiC/Al 复合材料的横截面微结构

(1)高 T_c 超导体难以制成需要的形状，如丝或箔，特别是丝。

(2)由于晶界是薄弱环节和流动蠕变，使它们具有很低的电流载流容量。

在对高 T_c 超导体作简要叙述前先介绍含铌铜基复合材料超导体的制造方法(Foner 和 Schwarz，1981；Hillmann，1981；Hillmann 等，1989)。主要有两类传统的铌基超导体：Nb-Ti/Cu 和 Nb_3Sn/Cu，Nb-Ti(约 50-50)是一塑性体系。将 Nb-Ti 棒放入铜块的钻孔中，抽真空、密封后经一系列的拉拔加工，并配合以适当的退火处理，得到最终的复合材料超导丝，此过程非常顺利。当针对 No_3Sn/Cu 复合材料时，则用称之为青铜法的巧妙方法制造。Nb_3Sn 是 A 15 型的脆性金属间化合物，不能用类似于 Nb-Ti 的方法制造，代之用青铜(Cu-13%Sn)基体。将纯铌棒放入青铜的钻孔，抽真空、密封后，像 Nb-Ti/Cu 一样进行拉丝。关键的步骤是 700℃左右进行热处理，使锡脱离青铜基体，与铌生成化学计量的超导 Nb_3Sn。

• p. 132 •

由于在 1987 年众所公认的、极为重要的高温超导性的发现，首先介绍一些背景情况，然后回到这种超导体的制造方法。转变温度约 90K 的氧化物超导体(Y，Ba，Cu)-氧化物或所谓 1-2-3 复合陶瓷超导体发现于 1987 年 2 月，这样高的转变温度允许使用廉价而易得的冷却剂，如液氮(沸点为 77K)。由于这些高 T_c 超导体的发现曾对它们的潜力和前途作了大量的报道，但这并不否定高温超导体的发现是一个极为重要的事件。然而应该承认，尽管前景美好，为使应用方面接近传统的超导体，高 T_c 超导体还有若干问题必须解决。主要问题之一是这些超导体的载流密度很低，在 $T_c \approx 90K$ 时电阻为零，但超导电流从一个晶粒到另一晶粒似乎遇到很大困难，这可能由杂质或晶粒形状失配引起，使这些材料在约几百 A/cm^2 的中等偏低的电流密度时陷入失去超导性的困境。同时，这些材料的性能随外加磁场强度的增加而降低，在磁场磁通密度为 1T(泰斯拉)时 $J_c \approx 1-10A/cm^2$，而希望是得到 $J_c \approx 10^5 A/cm^2$。陶瓷的固有脆性是这些氧化物超导体中遇到的另一问题。由于洛伦兹力作用而在偶极磁体中产生的巨大的拉伸和剪切力能使脆性的陶瓷氧化物破

碎。对于大的磁体，这种现象特别严重，因为它们像压力容器，在此洛伦兹力在超导体上产生的压力与磁场强度的平方成正比。显而易见，在这种体系中复合材料超导体的力学性能将起决定性作用。

超导体的临界电流密度 J_c 与材料的制造方法有关。制造(Y,Ba,Cu)基超导体的权威方法是将这些元素的氧化物粉末冷压，然后进行烧结。材料是否可用，归根结底决定于其是否具有高温超导性，遇到的主要问题如上所述，即低的载流能力和脆性。Jin(1991)采用了称之为熔体织构生长的工艺，使电流密度值大大提高。此工艺包括在1300℃熔融，通过适当的规范冷却到室温，便得到针状晶体(长约100μm)，这些针状晶粒在它们的导电方向定向排列(局部)。1-2-3超导体在其超导能力上具有高度的各向异性，它们的电流密度为

$$B=0\text{ 时}, J_c\approx 7400\text{A/cm}^2$$

$$B=1\text{T 时}, J_c\approx 1000\text{A/cm}^2$$

· p. 133 ·

与上述制造传统超导体的称之为青铜法的方法相似，自始至终必须避免生成类似于脆性金属间化合物 Nb_3Sn 的脆性陶瓷一样，所以烧结必须在形成需要的形状后进行。这种工艺是将自然态的超导粉末加入一金属管、拉成细丝、将细丝绕成线圈，然后进行烧结。例如，有一种工艺是将金属元素(一种稀土元素，Ba，Cu)熔化，再用离心铸造法将熔体凝固成三元合金。熔体离心铸造可获得带状快速凝固合金，将带成形并立即在氧气中加热，使其转变为氧化物超导体(Jin，1991；Singh 和 Narayan，1991；Sandhage 等，1991)。

一种日趋重要的方法称为氧化物粉末管(OPIT)法(Sandhage 等，1991)，此法是将适当组成(化学计量、相含量、杂质等)的氧化物粉末装入一金属管中(通常为银管)，首先将其变形加工成需要的形状(圆丝或平带)，然后进行退火处理以得到超导复合材料，在变形加工过程中必须中间退火。OPIT 法与制造 Nb_3Sn/Cu 复合材料超导体的青铜法非常相似。

银是最常用的金属管子材料，其原因如下：

(1)比较高的氧扩散率；

(2)良好的导热性；

(3)与铋的铜化物基超导氧化物的反应性较低。

将氧化物粉末装满银管(内径4—7mm，外径6—11mm)，脱气后密封。常用的形变加工工艺对丝为模锻和拉拔，对带为轧制。形变中间和形变后进行热处理使生成合适的相、促进晶粒的相互结合、使氧化物在结晶学上有序排列，以及得到合适的氧化程度(Sandhage 等，1991)。

粉末冶金法

冷压和烧结或热压的粉末冶金法可用来制造金属基复合材料，用于制造颗粒或晶须增强金属基复合材料的粉末冶金工艺有若干种。将基体粉末和增强体粉末混合使它们分布均匀，大多数有关混合这一关键步骤的报道都是专利。混合后进行冷压得到半成品，其致密度约为80%，容易搬运。冷压的半成品装入密封容器，进行脱气处理，从颗粒表面除去吸附的水分。最终的工序为单轴热压或热等静压以得到完全致密的复合材料。热压温度可低于或高于基体合金的固相线。

也可用粉末冶金法制造连续纤维增强复合材料，在纤维束中将干的基体粉末渗入，然后进行热等静压。也可将基体合金粉末与晶须、切短纤维或颗粒干混后进行热压，制得纤维随机取向的复合材料。这种材料常可用挤压或热模锻等热机械变形的方法使其部分取向。冷压和烧结是一种不太适宜的方法，因为将粉末压制到需要密度时的高压力会使纤维断裂，或者烧结过程会使纤维性能下降。

· p. 131 ·

4.2.3 沉积法

制造金属基复合材料的沉积法是将纤维束中的每根单丝沉积上构成复合材料所需的基体材料，然后进行扩散粘接制成致密的复合材料板或结构形状。因为这种复合材料由相同的单元组成，其微观结构比铸造复合材料更加均匀。沉积法的主要缺点是它们耗时，但它们也具有若干优点：

界面粘接的程度容易控制，在沉积基体前能在纤维上形成界面扩散阻挡层和良好的涂层，或者形成组分梯度变化的界面；

——可以制造纤维缠绕的薄的单层带，它们比其它先驱体容易加工和制成结构形状，容易制造单向或交叉铺层的复合材料。

现有若干种沉积工艺：浸涂，电镀，喷涂，化学气相沉积（CVD）和物理气相沉积（PVD）。除了纤维束连续通过熔融金属、泥浆、溶胶或有机金属化合物先驱体池外，浸涂与浸渍铸造类似。电镀是从含有需要材料离子的溶液中有电流存在时得到镀层，即将纤维绕在作为阴极的芯模上，放入镀槽，以需要的基体材料作阳极。此法的优点在于温度适度、不损伤纤维，电镀的缺点为纤维之间和纤维层之间形成空隙、沉积物与纤维的结合不好、现有的可用作电镀的合金材料有限。典型的喷涂沉积由两部分组成：将纤维缠绕在包有金属箔的圆筒上，将熔融金属喷涂到纤维上得到单层带。熔融金属源可以是在火焰、电弧或等离子焰中熔化的粉末或丝。喷涂沉积的优点是纤维的排列容易控制以及熔融金属凝固快速。CVD 法是以一种汽化了的组分在基材上分解，或与另一种汽化了的化学物质发生反应，在基材上形成涂层，过程通常在高温下进行。如在气相中，则生成相形核均匀；如在基材表面，则生成相形核不均匀。用 CVD 法可以得到金属、氧化物、碳化物、氮化物涂层或薄膜。这种膜可以是非晶、单晶或多晶形态生长。如果基体材料沉积在增强体预制件中，如缠绕成席，则称为化学气相浸渗（CVI）。根据气相生成的方式不同，制造金属基复合材料的 PVD 法有三种基本类型：蒸涂、离子涂和溅射。蒸涂法在高真空下进行，基体材料通常置于坩埚中，采用电阻加热、电子束蒸发、电弧蒸发、辐射加热或激光蒸发。离子涂是将汽化了的组分通过基材周围的氩气的辉光放电，使部分气态分子电离，电离了的原子随后沉积在基材上。溅射法是由在阴极附近的辉光放电中电离了的氩气分子传输的动量使涂层材料（靶或阴极）蒸发。PVD 法的主要优点在于涂层成分和微结构的多面性，用这些方法可以得到与基材结合很好、表面光洁度优异的涂层。此外，用这些方法不生成化学反应副产品。它们的缺点是设备复杂、成本高昂。

· p. 135 ·

颗粒复合材料的喷涂成型

值得将新的、有前途的制造颗粒增强金属基复合材料的方法作单独介绍。采用这种方

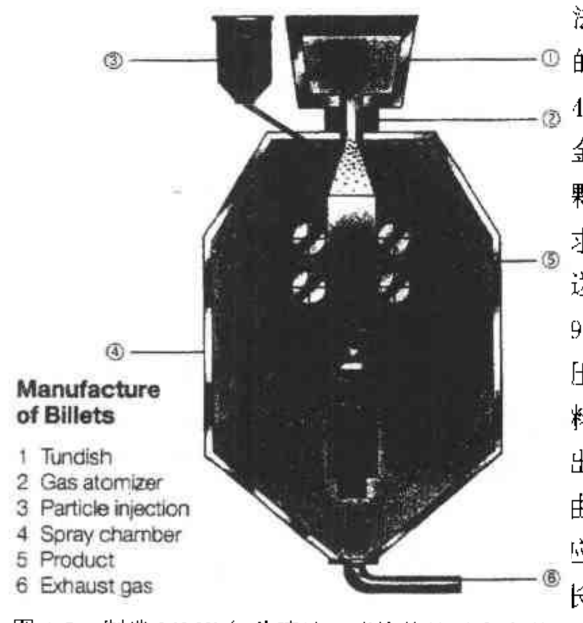


图4-5 制造MMC的共喷法 喷枪将熔融合金基体雾化，同时将加热了的陶瓷颗粒喷于其中

法有时也用于生产块状合金(Willis,1988)的喷涂工艺，最具代表性的例子便是如图4-5所示的共喷法。此法用喷枪将熔融铝合金基体雾化，并向其中喷入加热了的碳化硅颗粒(加热为使颗粒干燥)。为了输送顺利要求颗粒有最佳尺寸，由于晶须太细而难以输送。用此方法制造的半成品的致密度达到97%左右。金属基复合材料剥去表面部分、压密后进行二次精加工。产品是一种锻造材料，过程完全由计算机控制且快速。应该指出，此方法实质上是一种液态冶金方法，但由于接触时间极短，因此可以避免有害的反应产物的生成。加入铝合金的碳化硅颗粒的长径比在3到4之间，体积分数可达20%。Alcan公司能以6—10kg/min的速率生产200kg重的铸锭(Lloyd,1992)。

这种方法的最大优点在于它的灵活性，用它可以制造各种类型的复合材料。例如，可用两支喷枪制造原位层合板，可以选择增强体。但由于主设备昂贵，因此这种方法的成本较高。

• p. 136 •

4.2.4 原位法

原位法，正如其名词所指，就是原位生成增强相。复合材料由合适的起始合金，如Co-NbC，Ni-TiC等一次制成，因此可以避免典型的复合材料制造方法中复合单独组分所固有的困难。可控的共晶合金的定向凝固是原位法的一个典型例子，共晶的定向凝固可使一相以纤维状或带状分布于另一相中。控制凝固速率便可控制增强相分布的精细程度。然而实际上因为需要保持稳定的生长前沿，因而凝固速率的范围有限，一般为1—5cm/h，稳定的生长前沿要求大的温度梯度。

制造金属基复合材料的若干新方法为：Lanxide的PRIMEX法、无压金属浸渗法、Martin Marrietta的XD自蔓延反应法，下面将它们作一简要介绍。

Lanxide法称PRIMEX法，是将金属无压浸渗到陶瓷预制件中。预制件可用带状铸造、模铸或由半成品机加工制得。将金属或合金锭置于石墨模中的陶瓷预制件上，将它们一起在氮气氛中加热，则熔融金属自发地浸渗到陶瓷预制件中。为使熔融合金润湿和浸渗碳化硅预制件必须使用某些特殊的铝-镁合金。

XD法是另一种原位法，它利用两组分间的放热反应得到第三种组分，有时这种方法称为自蔓延高温合成(SHS)法。明确地说，XD法是由Maxtin Marietta公司研究成功的、用来制造陶瓷颗粒增强金属合金的一种专利方法。通常用反应合成制得含有很高增强体体积分数的中间合金，然后与主要合金混合重熔使之得到需要含量的颗粒增强体。典型的增强体为SiC，TiC，TiB_2等，基体为铝、镍或金属间化合物。图4-6为此方法的简单示意图；

Matrix and reinforcement precursor materials
A + B + C + X + Y + Z

Mixing | Heating

Exothermic reaction

Metallic or intermetallic matrix with intermetallic or ceramic reinforcements, as particles or whiskers

A + B + AB + C + BC + XY + YZ + ...

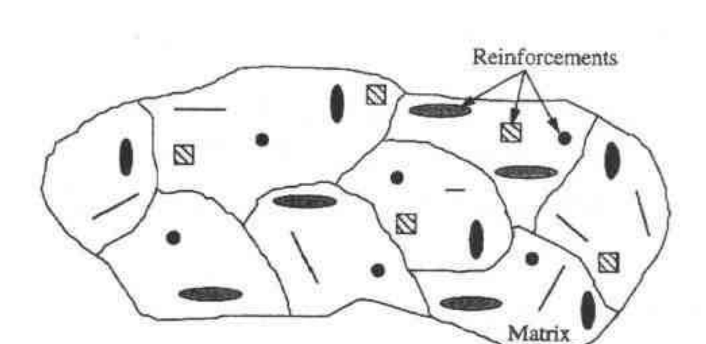


图 4-6 制造 MMC 的 SHS 法简图

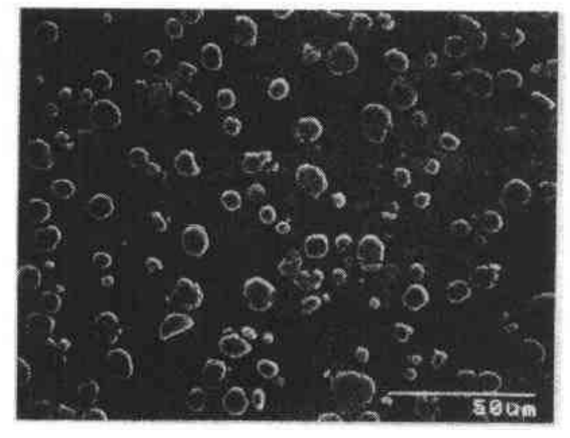


图 4-7 用 XD 法制造的、经挤压后的 15vol%TiC/Al 复合材料的微观结构

图 4-7示出用此法制造的 TiC 的体积分数为 15%的 TiC/Al 复合材料经挤压后的微观结构。

• p. 137 •

4.3 金属基复合材料中的界面

本节的目的是突出界面在金属/陶瓷复合材料中的重要性，讨论界面结合的不同类型、界面区的微观特征和界面对复合材料性能的影响，以有代表性的复合材料的具体实例来加以说明。

复合材料中的界面区对于决定该种复合材料的基本性能具有极大的重要性。界面的定义为其中一个或多个材料参数出现不连续性的二维区域。实际上已有若干关于材料参数出现梯度变化的界面区的著作。复合材料体系中界面区的重要性可从两个主要方面考虑:(1)界面在复合材料中占有很大面积;(2)增强体和基体形成的体系一般不处于热力学平衡状态。将举出不同金属基复合材料体系中(颗粒和纤维增强)界面微结构的实例,并且讨论不同的界面特性对复合材料最终性能的影响。

界面可定义为若干材料参数出现不连续性的两相间的结合面。重要的不连续性有:弹性模量,热力学参数,如化学位,热膨胀系数。化学位的不连续性很可能导致化学反应、形成互扩散带或化合物。热膨胀系数的不连续性是指只有在增强体和基体发生接触的温度时界面才处于平衡状态,而在其它任何温度时由于复合材料组分间的热失配,将存在二轴或三轴应力场。由于热失配产生的热应力通常可用下式表示:

$$\sigma = f(E,a,b,r)\Delta\alpha\Delta T \tag{4-1}$$

式中,$f(E,a,b,r)$表示为弹性常数 E 和几何参数 a 和 b,r(将在后面定义)的函数,$\Delta\alpha$ 为组元的热膨胀系数差,ΔT 为温度变化。当然,($\Delta\alpha\Delta T$)项就是热应变。下面将分别介绍界面的重要性,结晶学本质、某些重要复合材料中界面的结合类型和微结构。

· p. 138 ·

4.3.1 界面在复合材料中的重要性

复合材料中界面的重要性可从各个方面清楚地认识到,下面的简单练习将有助于确认此重要性。对于给定的体积分数,纤维/基体界面的总面积随纤维直径减小而增加,这将用简单的方法可以清楚地看到。假设一根复合材料梁含有 N 根单向排列的连续纤维,如果复合材料的长、宽、高分别为 l,w 和 h,纤维直径为 d,则

$$V_f = \frac{\text{纤维体积}}{\text{复合材料体积}} = \frac{N\pi d^2 l}{lwh} \tag{4-2}$$

纤维/基体界面的面积

$$I_A = N\pi dl \tag{4-3}$$

由式(4-2)和式(4-3)得到

$$I_A = \frac{4lwh}{d}V_f \tag{4-4}$$

假设复合材料体积为 1m³,纤维体积分数为 0.25,则式(4-4)简化为

$$I_A = \frac{1}{d}(\mathrm{m}^2) \tag{4-5}$$

式(4-5)表明,对于给定的纤维体积分数纤维/基体的界面面积与纤维的直径成反比。对颗粒增强复合材料可作类似计算,假设有 N 个球形陶瓷颗粒埋置在球形基体中,如果复合材料的总体积为 1m³,则

$$V_P = \frac{\text{颗粒体积}}{\text{复合材料体积}} = \frac{N(\pi/b)d^3}{1} \tag{4-6}$$

$$I_A = \text{颗粒 / 基体界面面积} = N\pi d^2 \tag{4-7}$$

$$= \frac{6V_P}{d} \tag{4-8}$$

取 $V_P = 0.25$，则

$$I_A = \frac{1.5}{d}(m^2) \tag{4-9}$$

比较式(4-5)和(4-9)可见，对于给定的增强体直径和体积分数颗粒复合材料的界面面积大于纤维复合材料。但是由式(4-5)和(4-9)可作的更重要的结论是随着增强体直径的减小界面面积增加。可以很清楚地看到，当增强体直径小于 10—20μm 时界面面积确实变得很大。因为增强体和基体之间在界面上发生化学和力学相互作用，因此极大的界面面积对复合材料的最终性能有着十分巨大的重要性。

4.3.2 纤维/基体界面的结晶学本质

在结晶学上复合材料中的陶瓷/金属界面通常是非共格的高能界面，因此它们作为非常有效的空位源，能提供快速扩散的通道，成为偏析区、不均匀脱溶区及无脱溶物区。共晶复合材料(Chawla，1987b)和新的 XD 型颗粒复合材料(Wang 和 Arsenault，1991；Mitra 等，1991)可能除外。原位或共晶复合材料具有半共格界面，即基体相和增强相的晶格失配伴有位错网的产生。图 4-8 中示出了定向凝固 NiAl-Cr 共晶中 NiAl 基体与 Cr 棒之间的界面位错网的一例(Cline 等，1971)。

• p. 139 •

用 XD 法制造的颗粒复合材料具有稳定和清晰的界面(Lewis，1991)。Wang 和 Arsenault(1991)用高分辨电镜研究了几种 XD 复合材料，他们发现在 α-Al_2O_3 和 NiAl 有半共格界面，而在 NiAl 和 TiB_2 之间有非共格界面。

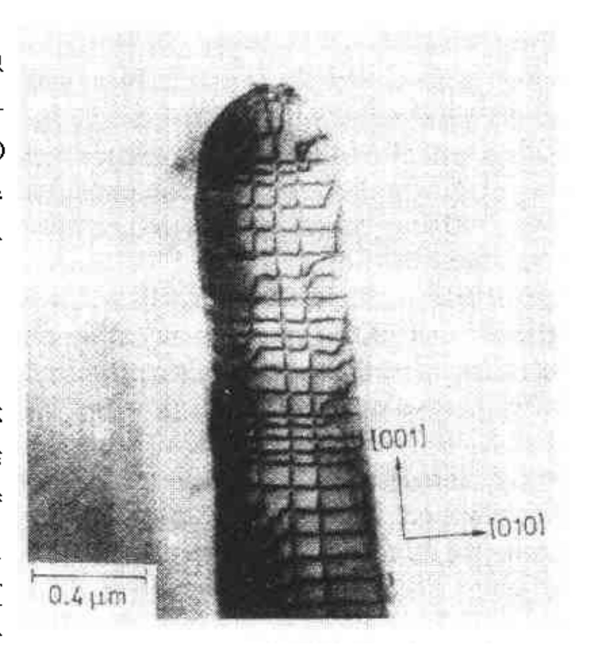


图 4-8　定向凝固 NiAl-Cr 共晶中 NiAl 基体(亮区)和 Cr 棒间的界面位错网(Cline 等，1971)

4.3.3 金属基复合材料中的界面结合类型

从基体传递载荷着眼则在陶瓷增强体与金属基体之间很可能存在若干种界面结合。忽略增强体的某些直接载荷则外加载荷总是通过结合好的界面由基体传给增强体。区分润湿性和结合非常重要，润湿性是指液体在固体上的铺展能力，通常用接触角来量度润湿性。接触角为 0°，表示润湿是理想的，接触角为 180°表示不能润湿。润湿性只是表示液体和固体之间达到良好接触的可能性。良好的润湿是强结合的必要条件，但不是充分条件。甚至对纯机械结合或弱的范德瓦耳斯结合也要求良好的润湿，要不然在界面上可能生成空隙。除了润湿性外，还有化学的、机械的、热的和结构的多种其它重要因素都将影响增强体和基体之间的结合的本质。一旦出现这些因素，它们常会叠加，而不可能将它们的影响分离开。

• p. 140 •

4.3.3.1 机械结合

两个表面之间的楔入效应使它们结合为机械结合，Hill 等(1969)用实验证实了钨丝与铝基体之间的这种结合。Chawla 和 Metzger (1978)在 Al_2O_3/Al 界面上也观察到了机械啮合效应。Hill 等为了得到粗糙的界面，腐蚀了钨丝沿长度方向的一部分，然后将这种钨丝用真空液态金属浸渍法复合入铝基体，用纵向拉伸试验评价了三种界面条件。当表面光滑时铝基体与钨丝之间的化学反应导致高的强度。如果表面光滑但有石墨涂层，则此石墨阻挡层将阻止反应发生，即无化学结合，并且因为界面光滑(无粗糙度)，因此只有很小的机械结合，使最终强度很低。当用有石墨涂层的腐蚀钨丝时虽也无反应结合，但因腐蚀得到了粗糙的表面而存在机械楔入效应，这种机械结合使强度达到界面上有化学反应时的水平。Chawla 和 Metzger (1978)用点蚀和显微硬度压痕人为地制造了粗糙度，图 4-9 为每 mm 上的裂纹数(裂纹密度)与应变的关系。对于粗糙和光滑的表面裂纹几乎在同一应变时出现，裂纹密度初期几乎以同样的速率增大。但对光滑界面在应变超过 8%后裂纹密度保持不变，而对粗糙界面在应变超过 8%后裂纹密度仍继续增大，也即与光滑表面相比粗糙界面的载荷传递继续到更高的应变值。在巴比特青铜复合材料中也发现了由于界面粗糙度产生的类似的机械结合效应(Liaw 等，1990)。应该指出，在纤维增强复合材料中机械结合主要在纵向或纤维方向有效，在纤维横向它的作用很小。

图 4-9 不同粗糙度的 Al_2O_3/Al 复合材料中每 mm 的裂纹数(裂纹密度)与应变的关系(Chawla 和 Metzger，1978)

4.3.3.2 化学结合

大多数金属基复合材料体系在热力学上是非平衡体系，即在纤维/基体界面上存在化学位梯度。这表明，如果动力学条件有利(温度足够高或时间足够长)，组分之间将发生扩散和化学反应，反应生成的界面层的特性与各组分的特性有区别。必须指出，界面上某些可控的反应量有时可以得到纤维与基体间的合适的强结合，但太厚的反应层将对复合材料的性质产生有害的影响。

• p. 111 •

陶瓷/金属界面通常在高温形成，扩散和化学反应速度在高温下很快。必须知道化学反应产物，如果可能还需知道它们的性质。明白了反应的热力学和动力学，便可控制制造

过程和得到最佳性能。

如上所述，增强体与基体间的有害化学反应使界面结合变差，因此表征纤维/基体界面的反应带显得十分重要。这通常通过具有平界面的复合材料组分的扩散对的研究来达到。具有平界面的无限扩散对中的扩散控制的生长规律遵从下列关系式：

$$X^2 = Dt \tag{4-10}$$

式中，X 为扩散带厚度，D 为扩散系数，t 为时间。

含有小直径圆柱状纤维的复合材料中扩散距离很短，作为一级近似，有

$$X^2 = Kt \tag{4-11}$$

式中，K 为材料常数，具有扩散系数的量纲($m^2 \cdot s^{-1}$)，很多研究者都发现了反应带厚度与时间之间有这种抛物线关系(例如 Dicarlo，1983；Schulyer 等，1990)。

使界面上简单的化学不相容问题复杂化的最终因素是增强体与基体间总是存在着的热膨胀不相容性，这种热失配产生的热应力足以使基体发生塑性变形。基体的塑性变形会在基体中特别在界面区引入位错、空位等缺陷，这些缺陷的引入会影响界面化学反应的响应以及沉淀动力学等基体特性的现象。下一节中将简单评价热应力的影响。

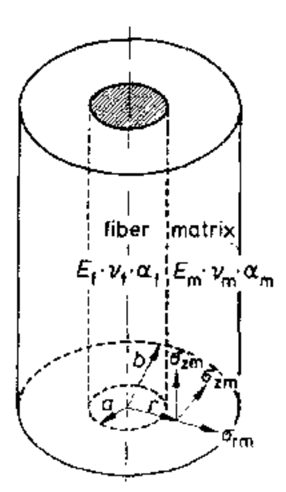


图 4-10 作热弹性分析用的简单的二组元模型，a 和 b 分别为纤维和基体的半径

4.3.4 金属基复合材料中的热应力

陶瓷增强体(纤维、晶须或颗粒)的热膨胀系数通常小于大多数金属基体，这意味着如果复合材料受到温度变化，在两种组分中都将产生热应力。

• p.142 •

可用图 4-10 中的简单的二组元模型进行热弹性分析，用圆柱体坐标可以求得这种纤维复合材料体之中的主应力(Poritsky，1934；Hull 和 Burger，1934；Chawla，1987c)

$$\sigma_r = A\left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right) \tag{4-12}$$

$$\sigma_\theta = A\left(1 + \frac{b^2}{r^2}\right) \tag{4-13}$$

$$\sigma_z = B \tag{4-14}$$

$$A = -\left[\frac{E_m(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T(a/b)^2}{1 + (a/b)^2(1 - 2\nu)[(b/a)^2 - 1]E_m/E_f}\right] \tag{4-15}$$

$$B = \frac{A}{(a/b)^2}\left[2\nu\left(\frac{a}{b}\right)^2 + \frac{1 + (a/b)^2(1 - 2\nu) + (a/b)^2(1 - 2\nu)[(b/a)^2 - 1]E_m/E_f}{1 + [(b/a)^2 - 1]E_m/E_f}\right] \tag{4-16}$$

式中，α 为线膨胀系数，ν 为泊松比(假设 $\nu_f = \nu_m = \nu$)，E 为杨氏模量，ΔT 为温度差，a 为纤维半径，b 为基体外壳半径，下标 m 和 f 分别表示基体和纤维。图 4-11 中示出了纤维体积分数为 35% 的氧化铝纤维/镁复合材料中热弹性应力与归一化了的距离 r/a 之间的函数关系，$r/a=1$ 表示纤维/基体的界面。从图中可见，σ_r 和 σ_θ 随距离 r 很快下降。结果证明 σ_r

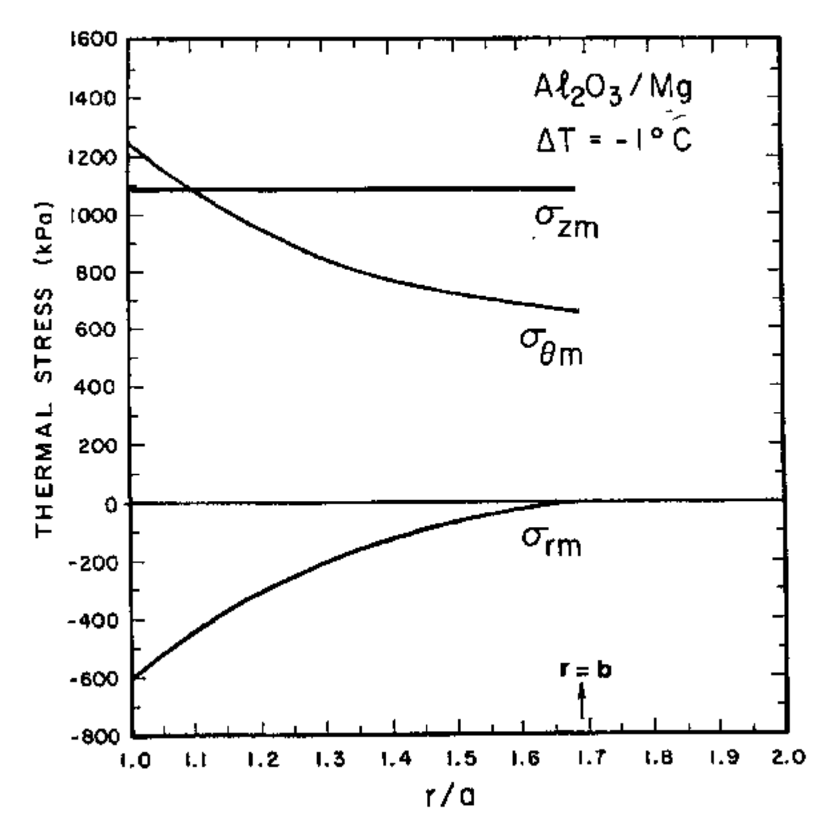


图 4-11 含纤维体积分数 35%的氧化铝纤维/镁复合材料中应力分布与归一化了的距离 r/a 的函数关系，$r/a=1$ 表示界面。注意，σ_r 和 σ_θ 随距离 r 下降很快

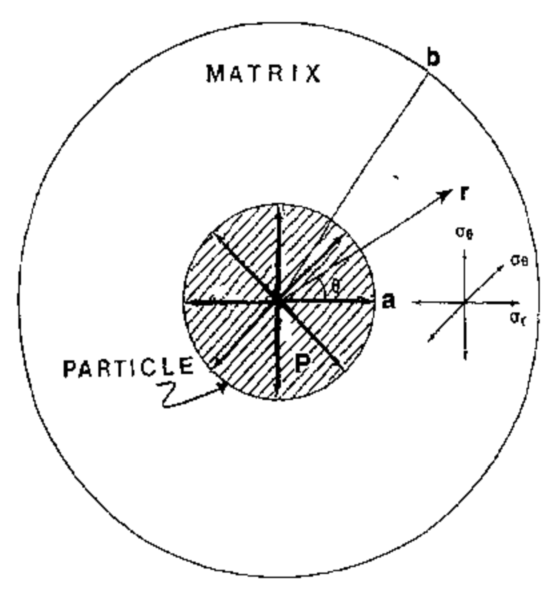


图 4-12 颗粒复合材料中的应力分布简图

和 σ_θ 对纤维体积分数比较不敏感，而 σ_z 与纤维体积分数有关。

• p. 143 •

如果将金属基体中的陶瓷颗粒看作埋于无限弹性连续介质中的弹性球，则由弹性理论（例如 Brooksbank 和 Andrews，1972）可得颗粒周围的应力呈轴对称分布。由于热失配在颗粒与基体界面上产生的压力由式(4-17)求得，该式中 α 为线膨胀系数，ν 为泊松比，E 为杨氏模量，ΔT 为温度差，a 为颗粒半径，b 为基体半径，V_p 为颗粒体积分数，下标 m 和 p 分别表示基体和颗粒。图 4-12 为颗粒复合材料中的应力分布简图

$$p = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\left[\frac{0.5 + (1+\nu_m) - (1-2\nu_m)V_p}{E_m(1-V_p)} + \frac{(1-2\nu_p)}{E_p}\right]}, V_p = \left(\frac{a}{b}\right)^3 \quad (4\text{-}17)$$

基体中的主弹性应力，径向和切向分量与 p 的关系为

$$\sigma_{rm}=\frac{p}{1-V_p}\left(\frac{a^3}{r^3}-V_p\right) \tag{4-18}$$

$$\sigma_{\theta m}=\frac{-p}{1-V_p}\left(\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^3}+V_p\right) \tag{4-19}$$

颗粒中的应力为

$$\sigma_{rp}=p(\text{常数}) \tag{4-20}$$

$$\sigma_{\theta p}=p(\text{常数}) \tag{4-21}$$

• p. 144 •

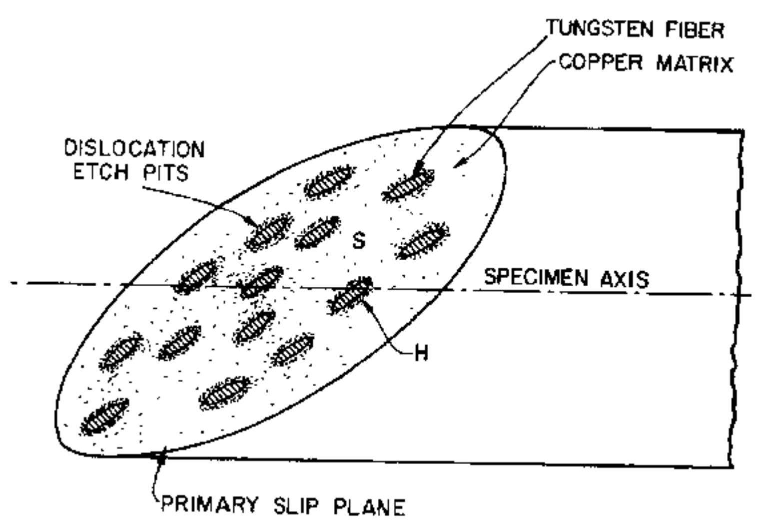


图 4-13　沿埋有钨丝的单晶铜基体主次平面的截面简图。存在每根纤维周围的高硬度带（高位错密度）和远离纤维的低硬度带（低位错密度）

由这此公式可容易说明，在纤维或颗粒复合材料中产生的热应力在温度变化很小时已超过金属基体的屈服应力，因此将引起基体的塑性变形，产生高密度位错。Chawla 和 Metzger（1972）明确指出了金属基复合材料中热应力的重要性。他们用了钨纤维/铜单晶基体以及位错点蚀技术证明了纤维周围基体中的位错密度比远离纤维基体中的位错密度高得多。纤维周围的铜基体中位错密度的提高是反应由于纤维与基体间的热失配而产生的塑性变形所出现的。图 4-13 中简示了铸态复合材料的情况，图中为沿复合材料单晶铜基体的截面。每根纤维周围存在高硬度带（高位错密度），远离纤维存在低硬度带（低位错密度）。一些研究者用透射电镜证实了纤维和颗粒金属基复合材料邻近增强体的基体中存在含有高位错密度的塑性变形带（Arsenault 和 Fisher，1983；Suresh 等，1989；Chawla 等，1991）。图 4-14 中的 TEM

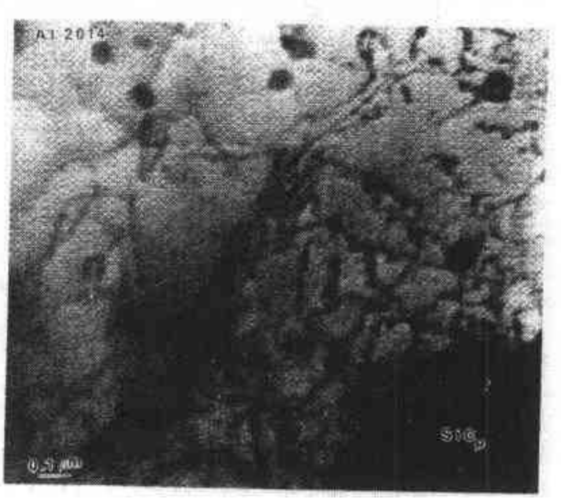


图 4-14　SiC 颗粒周围的铝基体中的位错（Chawla 等，1991）

照片示出了 SiC 颗粒附近的铝基体中的位错(Chawla 等,1991),金属基体中这样高的缺陷密度必将导致基体性能的变化。在非沉淀硬化的金属中这仅由于高密度位错而引起强化,在沉淀硬化的基体合金中,例如铝-铜,料想将有更快的时效速度(Arsenault 和 Fisher,1983;Suresh 等,1989;Christman 和 Suresh,1988a;Rack,1987;Chawla 等,1991)。很多研究者都观察到了时效硬化基体中在增强体/基体界面上发生优先沉淀(例如,参见 Mahon 等,1990),有关存在增强体时合金基体的时效行为将在 4.4.5 节中讨论。

·p.145·

4.3.5 界面区的微结构

本节中介绍某些重要复合材料的微结构特点。

4.3.5.1 氧化铝/金属复合材料

各种形态的氧化铝与熔融铝之间的润湿性很差,接触角范围从熔点时的 180°(无润湿)到 1800K 时的大于 60°。尤其在 α-Al_2O_3(FP)基的体系中可能在纤维/基体界面上生成尖晶石,这些尖晶石将增强界面的化学结合(Levi 等,1978)。向 Al 基体中添加合金元素 Li 以促进多晶 Al_2O_3(FP)纤维的润湿是以基体变质来改善润湿性和结合的成功一例,这样 Al/2 3%Li 基体能在真空中润湿 Al_2O_3 纤维,便可采用液态金属浸渍纤维束的方法。对从基体中取出的 Al_2O_3 纤维的 X 射线衍射分析表明,在纤维表面存在 $LiACO_2$(Champion 等,1978)。Dhingra 提出了在 FP 纤维/Al-Li 基体复合材料中形成冶金结合的如下两个反应(Dhingra,1980):

$$6Li + Al_2O_3 \rightarrow 3Li_2O + 2Al$$

$$LiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow 2LiAlO_2$$

电子衍射分析证实了在纤维表面上有 $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ 存在(Prewo,1977)。

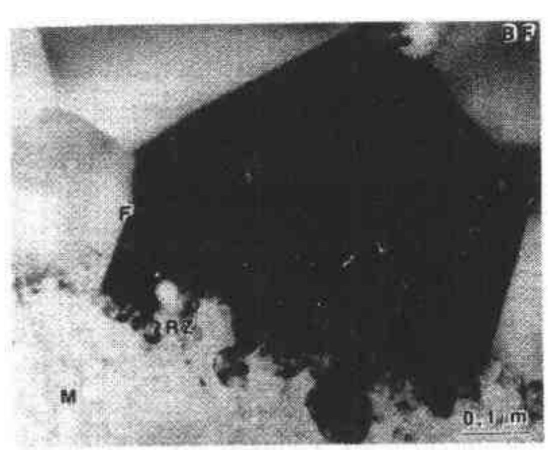


图 4-15 连续 α-Al_2O_3 纤维(FP)/镁合金(ZE 41A)基复合材料的界面,其上有反应带(R2)(Pfeifer 等,1990)。BF 表示明场 TEM 像

图 4-15 中示出了用铸造法制造的连续 α-Al_2O_3 纤维(FP)/镁合金(ZE41A)基复合材料的界面(Pfeifer 等,1990),反应带为约 100nm 厚的 MgO,界面上的化学反应可用如下反应式表示:

$$Al_2O_3(s) + 3Mg(l) \rightarrow 3MgO(s) + 2Al(l)$$

图 4-16 中示出了氧化铝/镁复合材料的镁基体中变形的孪晶,这些变形的孪晶是因基体在冷却过程中产生的热应力形成的。这并不意外,热失配使每根纤维周围的基体在凝固过程中受到了塑性变形,便形成了这样的区域。图 4-17 是 α-Al_2O_3(FP)/Al-Li 和 α-Al_2O_3(FP)/Mg 合金两种复合材料中从纤维通过反应带到基体的显微硬度分布。请注意界面附近基体的高硬度,这表明基体已被加工硬化。

·p.146·

PRD-166 纤维是一种含有约 15wt%~20wt%ZrO_2 的 α-Al_2O_3 连续纤维。用高温压力铸造法制造的 PRD-166/Ti-48.4%-Al-1%-Mn 复合材料界面上的纤维边缘有 $ZrAl_3$。纤

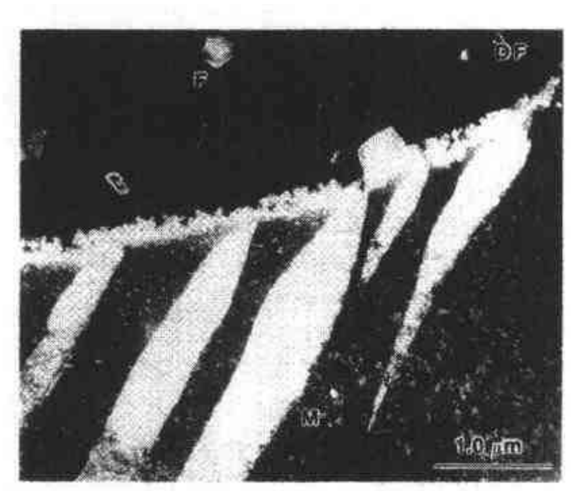


图 4-16 TEM 暗场(DF)像，表明与图 4-13 相同体系基体中的变形孪晶。这些变形孪晶是在基体冷却过程中产生的，M 和 F 分别代表基体和纤维区

图 4-17 α-Al_2O_3(FP)/Al-Li 和 α-Al_2O_3(FP)/Mg 合金复合材料中从纤维通过反应区到基体的显微硬度分布。请注意，界面附近的基体有高的显微硬度，表明基体被加工硬化

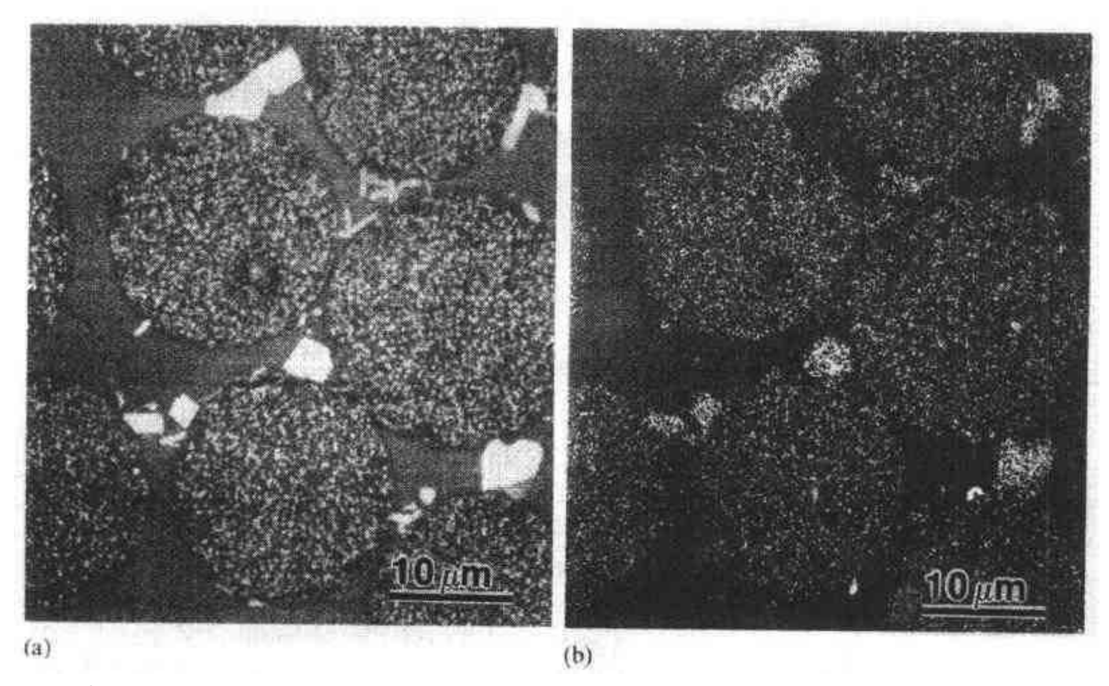


图 4-18 (a)用液态金属浸渍法制造的 PRD-166/高纯铝界面上观察到的离散并有小平面的 $ZrAl_3$ 颗粒。(b)-(a)所示区域中 Zr 的分布

维在无 ZrO_2 表面的正下方有一区域，含有一些被捕获的 $ZrAl_3$(Nourbakhsh 等，1990)。

图 4-18 上示出了用液态金属浸渍法制造的 PRD-166/高纯铝界面上存在离散的、有小平面的 $ZrAl_3$ 颗粒(Isaacs 等，1991)，当制造温度高于熔点，并保留时间为 13 分钟或更长时生成这些颗粒并向基体中生长，这是由热力学计算可以意料的。但是，如果在纤维预

制件的温度低于铝的熔点时浸渍、维持时间少于 1 分钟，则用 SEM 未能发现有反应产物，表明只要控制好反应动力学条件，便可控制界面反应的程度。

· p. 147 ·

4.3.5.2 碳化硅/金属复合材料

颗粒状或纤维状碳化硅可与若干种金属基体材料复合。在钛合金中碳化硅不稳定，根据钛合金的成分的不同在界面区生成多种化合物。通常在含有 SiC 的钛基复合材料中生成脆性界面层(Lorreto 和 Konitzer，1990；Warren 和 Andersson，1984)。

Das(1990a，b)表征了碳化硅纤维(SCS-6)增强 α-Ti，β-Ti，Ti_3Al 和 TiAl-基复合材料的微观结构，他研究了这些复合材料的制造态及热暴露后的微观结构。SCS-6 碳化硅纤维的外径为 142μm，碳纤维芯的直径约 37μm，SiC 用化学气相沉积法沉积在碳纤维芯上(Chawla，1987a)。为了治愈因化学气相沉积工艺引起的"固有的"表面裂纹和改善与基体的相容性，纤维上涂有富碳的表面层。表面层是含富碳的非当量的非晶 SiC。在纤维/基体反应区附近存在基体化学成分的局部变化。图 4-19 是经 975℃、4 小时热暴露后 SCS-6/接近 α-Ti 的复合材料中反应区的 TEM 照片(Das，1990a)，在反应区中可见再结晶晶粒和空隙，图的下部示出了由能量分布分析得到的不同元素的浓度分布。图 4-20 中给出了同种复合材料经 975℃，16 小时热暴露后反应区附近基体上的努氏(Knoop)压痕，压痕周围近纤维处可见裂纹，这是因为纤维周围的基体比远离纤维的基体脆。

· p. 148 ·

Chou 等人(1991)研究了温度在 800～1200℃之间若干种耐热金属(Co、Ni 和 Pt)与

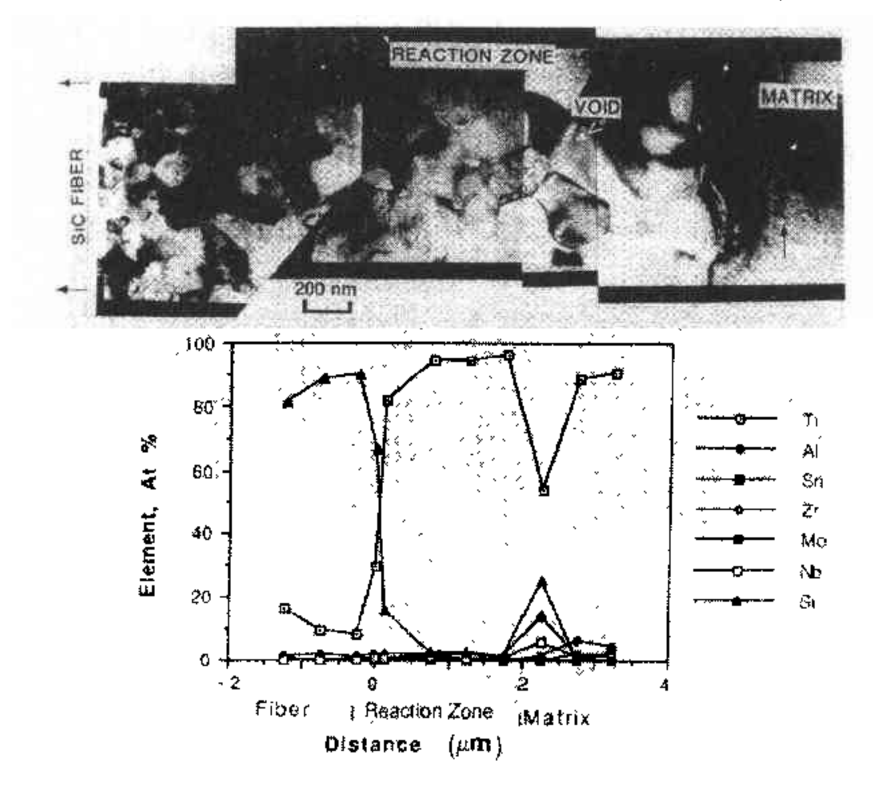


图 4-19 975℃，4 小时热暴露后 SCS-6/接近 α Ti 复合材料中反应区的 TEM 照片

碳化硅之间的界面反应，他们在反应区观察到了若干种硅化物，但无未反应的碳析出物。图 4-21 是 1100℃，6 小时处理后 SiC/Ni 中反应区的横截面(Chou 等，1991)，靠近 Ni 有一无碳析出物区(C-PEZ)，C-PFZ 与 SiC 之间出现无规的和调整的碳析出物。图 4-22 为经 1100℃，6 小时处理后反应区中镍、硅和碳的定量电子探针分布(Chou 等，1991)。箭头指出了 Ni_3Si 和 Ni_5Si_2 的相对镍浓度，也指出了未反应的镍的层状区、无碳析出物区及碳析出物区。这些作者发现，金属侧反应区的厚度总是大于 SiC 侧的厚度，但他们没有发现 SiC 反应区厚度与退火时间的抛物线规律，这归结于反应由 SiC 的分解控制，而并非由 Si 和金属的互扩散控制。图 4-23是一组 SiC/Ni 经 1170℃，4 小时处理后反应区的横截面(Chou 等，1991)，图中可见调整后的碳析出物、无规碳析出物及空洞。

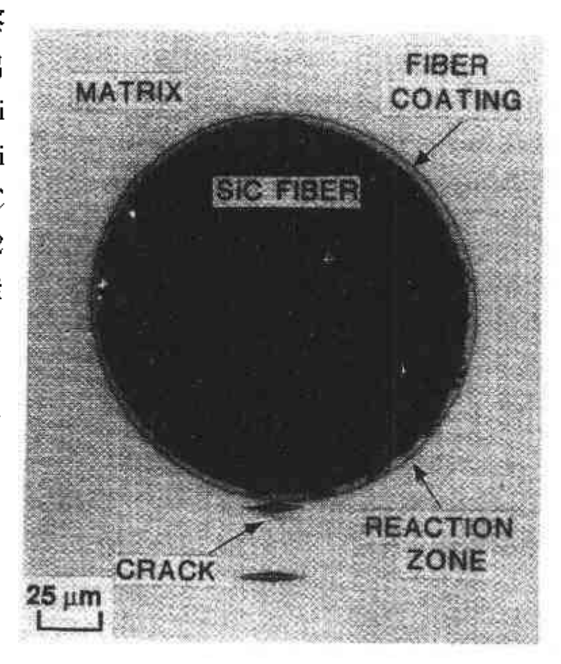


图 4-20　同种复合材料经 975℃，16 小时热暴露后反应区附近基体上的努氏(Knoop)压痕(Das，1990)。在压痕周围近纤维的脆性基体中可见裂纹

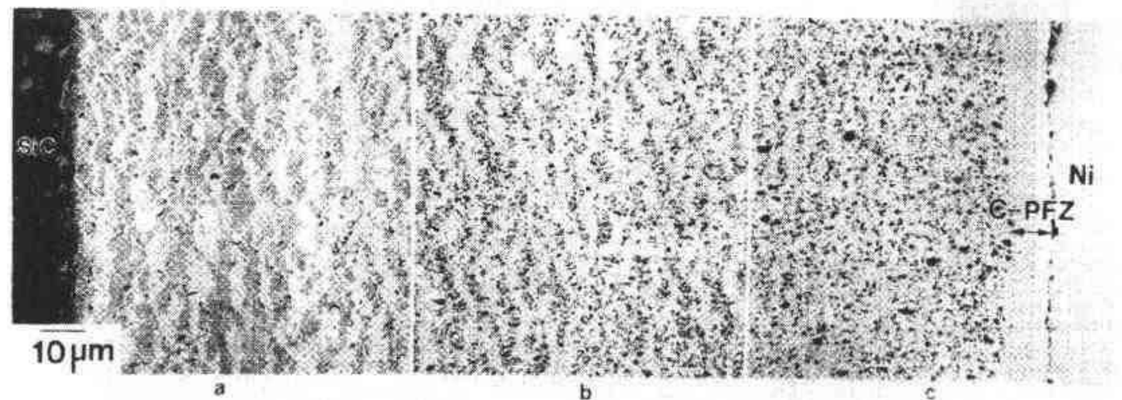


图 4-21　1100℃，6 小时处理后 SiC/Ni 中反应区的横截面，镍旁为无碳化物析出区(Chou 等，1991)

空洞因熔化和凝固生成，这是由于界面上低熔点金属硅化物的生成以及金属与硅之间大的混合焓使之发生熔化。

· p. 149 ·

Krishnamurthy(1990)研究了含有 SCS-6 纤维和单晶氧化铝纤维的 TiAl 基合金的界面反应，前者在纤维/基体界面上发生显著反应，而后者无明显反应。

· p. 150 ·

很多研究者研究了用粉末冶金法或铸造法制造的碳化硅颗粒或晶须/铝合金复合材料(例如，参见 Arsenault 和 Fisher，1983；Suresh 等，1989；Christman 和 Suresh，1988a；Rack，1987；Chawla 等，1991；Mahon 等，1990；Nutt 和 Carpenter，1990；Lagace 和 Lloyd，1989)。在含镁铝合金中常在界面上生成 MgO(Nutt 和 Carpenter，1990)，用液态金属浸渍

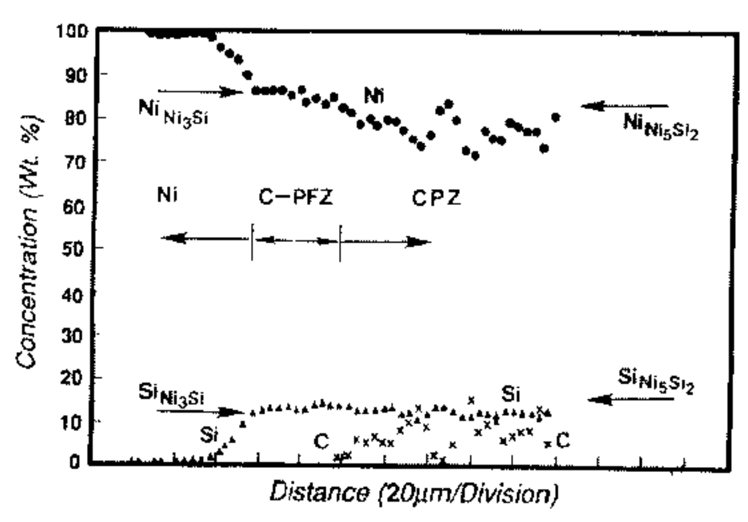


图 4-22 经 1100℃,6 小时处理后反应区中 Ni、Si、C 的定量电子探针分布，箭头指出 Ni_3Si 和 Ni_5Si_2 的相对 Ni 浓度，也指出了未反应的 Ni 的层状区、Ni 区、无碳析出物区(C-PFZ)和碳析出物区(CPZ)(Chou 等,1991)

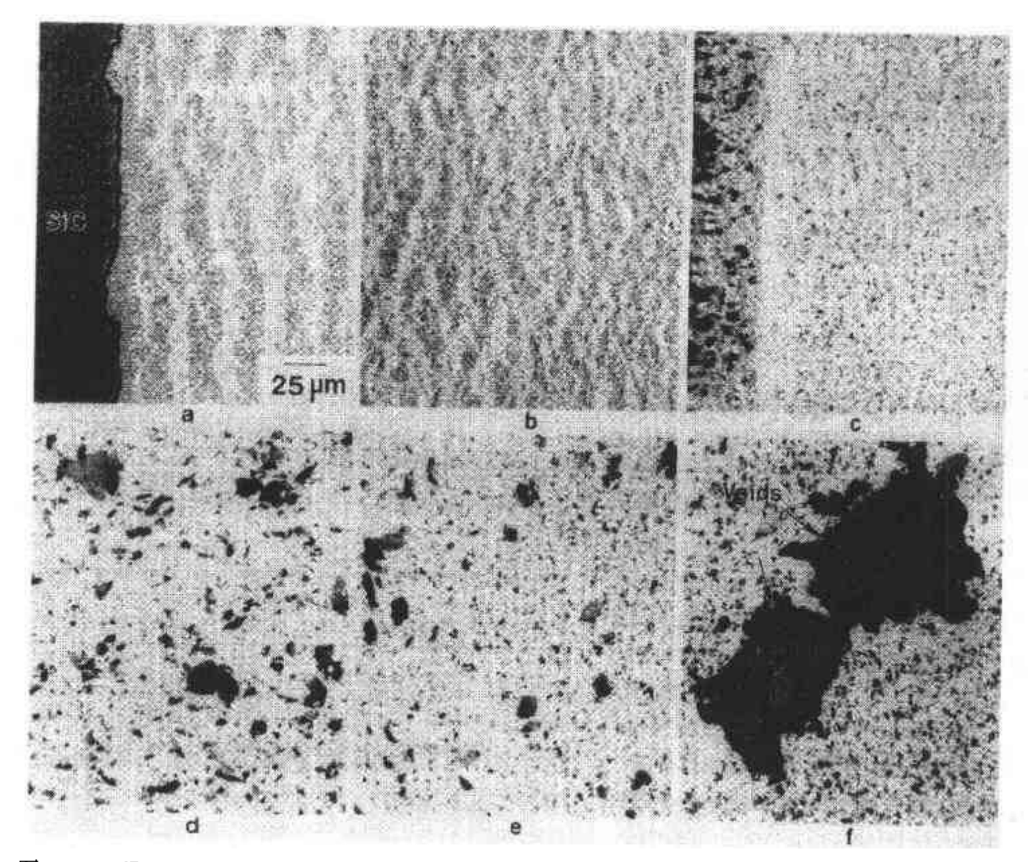


图 4-23 经 1170℃,4 小时处理后 SiC/Ni 中反应区的一组横截面，可见调整的碳析出、无规碳析出及空洞(Chou 等,1991)

法时熔融铝与 SiC 发生反应，在界面上生成铝的碳化物，其反应式如下：

$$4Al + 3SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si$$

除在界面上生成脆性相 Al_4C_3 外,此反应还向基体中引入硅,即改变合金的成分。

铸造法制造陶瓷颗粒/金属基复合材料的温度高于粉末冶金法,可能在陶瓷颗粒与金属基体之间发生严重的界面反应,将使增强体降解、在界面上生成脆性相和改变基体的微结构。Wang 等(1992)用电镜研究了铸造 SiC_p/Al 合金(A356-7wt%Si,0.3wt%Mg,其余为 Al)复合材料的界面,他们在界面上发现了一种尖晶石-镁铝酸盐 $MgAl_2O_4$。

4.3.5.3 碳纤维/金属基复合材料

许多研究者研究了碳纤维增强金属(Fu 等,1986;Katzman,1987),Fu 等人用 TEM 仔细研究了碳纤维/铝复合材料中的界面区,发现在界面上有细晶粒的 γ-Al_2O_3 和一些 Al_4C_3。C/Mg 系中的界面改变是有意义的一例,熔融镁不润湿 C 纤维,因此也不与它结合,一般可以采用与铝基体复合之前先在碳纤维上共沉积 Ti-B 涂层的方法。但 Ti-B 涂层在空气中氧化,熔融镁不能润湿氧化了的涂层,不将涂覆后的纤维暴露于空气中是不很容易行得通的。Katzman(1987)采用了由有机金属先驱体溶液得到的二氧化硅涂层,此涂层能促进熔化及熔融镁与碳纤维的结合。增强体与基体之间的这种创新性的阻挡涂层是设计具有适当性能复合材料的有力措施。

· p. 151 ·

4.3.5.4 界面现象的交互作用

各种工艺参数,如时间、温度、压力,以及热力学、动力学、热学等数据可用来获得具有最佳界面特性的金属基复合材料,界面特性的控制可以提高复合材料的力学性能。图4-24为这种思路的图示。这是一幅过分简化了的图,因为很多热学的、力学的、化学的和结构的因素常常重叠,并且事实上不易将这些因素的影响分离开。现举例来说明化学反应与热失配间的交互作用。化学反应在界面上生成一种或多种化合物,在计算热应力时界面上任一新相的存在都具有重要意义。换言之,如果已知在纤维/基体界面上生成了化合物,则用二组元圆柱模型来计算热应力分布是无意义的,因为与原始组分相比,新相很可能具有不同的热膨胀系数。当生成界面时,即使是热匹配的复合材料也可能还有热应力。

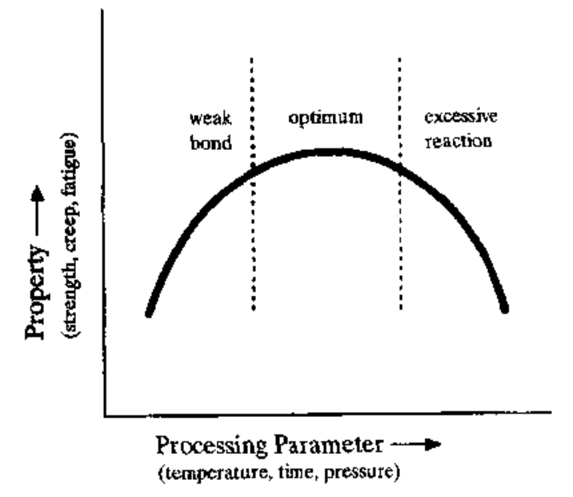


图 4-24 工艺参数与复合材料性能关系的简图

复合材料中界面区的范围可能很大,机械结合和化学结合都可能对结合强度有所贡献。可控的金属与陶瓷增强体间的界面反应可以提供良好的结合,增强体与基体间的扩散阻挡涂层常用来控制界面反应的程度,因此了解金属/陶瓷界面的热力学、动力学、力学和结构情况,以及用这种信息来优化工艺过程以便得到需要的复合材料的性能具有重要意义。尤其,如果要使复合材料能够经受制造过程的高温及工作温度下的长期暴露,则这种了解显得更为重要。

· p. 152 ·

4.4 性　　能

4.4.1 金属基体的重要性

增强体与金属基体之间热膨胀性能的差别使基体中产生高密度位错，特别在界面区附近的基体中。基体的这种高密度位错以及增强体/基体界面将在复合材料中提供数量大的扩散通道，这样重要的课题将在4.4.5节中通过颗粒增强MMCs的时效行为进行讨论。大多数用于金属的增强体直到断裂都是弹性的，一旦知道它们的物理性能和弹性性能（弹性常数、膨胀系数等），便能相当正确地确定它们的行为。但是，正如基体在加工过程和使用过程中一样，界面区也可能发生变化。尽管如此，界面的重要性一开始已得到普遍承认，一些有关内容已在4.3节中介绍，基体的重要性在最近才得到认可。金属基体远远不只是固定增强体纤维、晶须或颗粒的介质或粘接剂（Chawla，1985；Mckimpson和Scott，1989），应该对它与增强体的化学相容性和热失配进行必要的考察后选择。制造时产生的化学反应和热应力可能引起基体微观结构的变化，基体的微观结构变化反过来又将影响复合材料的物理和力学性能。然而，典型的是大批量生产者仅以成品的锻造合金或铸造合金作为基体。

假设定向排列纤维增强的复合材料在纤维方向受到载荷 P_c 的作用，此载荷分布在纤维和基体上，便有

$$P_c = P_m V_m + P_f V_f$$

式中，P_m 和 P_f 分别为基体和纤维上的载荷，此式在等应变条件下可以改写成混合律关系式：

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \tag{4-22}$$

式中，σ 为应力，V 为体积分数，下标c，f，m分别表示复合材料、纤维和基体。

式(4-22)通常称为混合律，由此式可见，复合材料的强度是纤维和基体强度的体积加权平均值。从表面看来，这种陈述并无错误，问题在于并不能真正知道 σ_m 和 σ_f 的值，即基体和纤维上应力的原位值。如果纤维直到断裂保持弹性，则复合材料中纤维的强度 σ_f 等于纤维单独测试时得到的强度，这对于陶瓷纤维尤其正确，但对于金属基体不能说相等。复合材料中基体的强度（原位强度）不等于未增强的基体试样单独测试时得到的强度。金属基体在加工过程中经受了某些微观结构的变化，因此其力学性能也有所变化。以陶瓷纤维束的液态金属浸渍为例进行分析。纤维束用液态基体浸渍后复合材料必须冷却到室温，鉴于陶瓷纤维的热膨胀系数一般低于大多数金属基体，在纤维和基体两者中都将产生热应力。为响应此热应力可能发生一些过程：

(1)韧性基体金属的塑性变形（滑移、生成孪晶，产生空间、晶界滑移或迁移）；

(2)脆性纤维的开裂和断裂；

(3)纤维/基体界面的破坏。

· p.153 ·

为了说明MMCs中基体的作用对钨丝/铜基体这一简单的体系作了一些非常基础的研究工作。钨/铜系是研究纤维增强体的理想体系，两组分在液态和固态不互溶，因此在纤维与基体之间没有界面反应。当用单晶基体时可以研究仅仅由于其中加入纤维的作用引

起的基体微观结构变化，多晶化对于在纯基体时较为复杂，如果是合金基体时，则更加复杂。下面将归纳这些结果(Chawla 和 Metzger，1972；Chawla，1973a，b，1975a，b，1976a，b)。

单晶铜基体可用点蚀法研究位错密度及分布(Livingston，1962)。使用低的体积分数(0%—15%)和大直径纤维(228μm)可保证大的基体面积，便于对组织作直接观察。对于点蚀法，铜的表面与(111)平面的角度在3°以内。

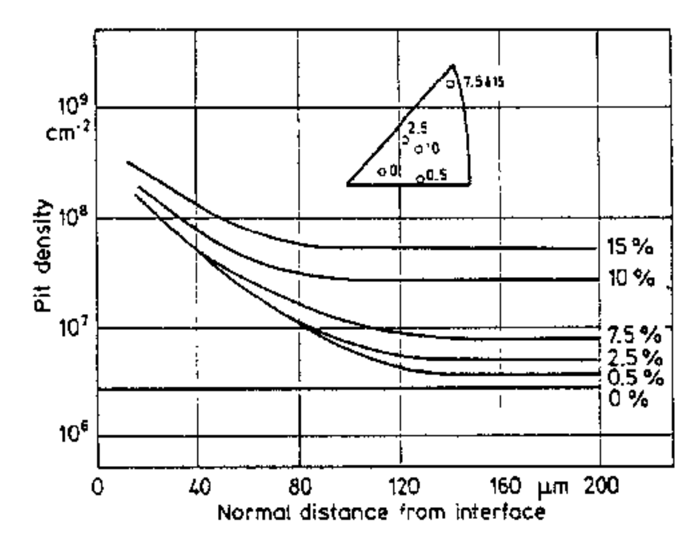


图 4-25 不同钨纤维体积分数时铜基体中的位错密度分布。纤维附近曲线趋于合并，远离纤维处位错密度差较大(平台区)

图 4-25 为不同钨纤维体积分数时铜基体中的位错密度分布，接近纤维处曲线趋于合并，远离纤维处位错密度的差别较大(平台区)，在纤维附近位错胞组织可更精确地测定出。可以想象，位错密度是两种贡献综合作用的结果(不必是线性关系)：

(1)体积分数无关项的贡献(在界面附近)；

(2)体积分数相关项的贡献(在整个基体中)。

· p. 154 ·

为了弄清位错分布的起因，Chawla 和 Metzger(1972)应用了如图 4-10 所示的简单的二组元模型，对于 W/Cu 系 a 为 114μm，基体当量圆柱的半径 b 从 V_f 为 0.5%时的 1590μm 变化到 V_f 为 15%时的 290μm。为了响应因纤维与基体间的热失配产生的热应力而发生的塑性变形使铜基体中的位错密度提高。

根据 Tresca 的屈服判据$[\sigma_r-\sigma_\theta]=Y$，首先在界面上发生基体屈服，然后随继续的热循环而扩展，但随热循环的继续进行位错密度梯度将趋于平坦。

在制造态，铜基体胞状组织的直径为 10μm，此胞状组织因高温和基体从 1200℃冷却到室温过程中经受的低(热)应力蠕变而产生。到低峰值温度热循环时亚晶尺寸并不变化，胞直径也不明显减小，但胞壁变厚，胞状组织更加明显。看来，似乎复合材料制造过程中生成的位错胞壁成了复合材料在机械循环或热循环时产生位错的障碍。

Mortensen 和同事们(1991，1992)以及其它人将他们的注意力集中在铸造 MMCs 中的基体微观结构控制，基体的最终微观结构是纤维类型、纤维直径、纤维分布及常规凝固参数的函数。例如，在 SCS-2 碳化硅纤维/Al-4.5%Cu 基体复合材料中，他们在基体的未增强区发现了法向枝晶组织，而在增强区枝晶形状受纤维分布控制。第二相优先在纤维/

基体界面或狭窄的纤维间出现。

空洞是一种危险的缺陷，很可能存在于基体，尤其在铸造材料中，空洞可能对于铸造MMCs的总体性能非常有害，凝固过程中气体的放出和收缩是空洞的主要源泉。增强体高的体积分数可能阻碍枝晶间液体的流动和制止半固态金属的“本体移动”。

简言之，纤维复合材料中金属基体的微观结构很可能明显不同于用同样方法制造的未增强的金属。

本节中至今为止所作的讨论都简单地假设了纤维在基体中均匀分布、纤维截面的几何形状对复合材料的强度和塑性变形没有任何影响。事实上，纤维总有某些聚集，因此纤维的截面形状也会发生变化。Christman 等(1989)用平面应变模型研究了纤维聚集对碳化硅晶须增强铝的塑性变形的影响。他们发现，与晶须理想地周期性有序排列相比，晶须无论是水平，还是垂直集团都将使复合材料的流变应力和应变硬化明显降低。Brockenbrough 和 Suresh(1990)用 ABAQUS 有限元规则研究了连续硼纤维增强铝 6061-OT。他们发现，当对复合材料横向加载时纤维的排列和截面的几何形状都将影响塑性变形行为，但纤维排列对应变硬化响应的影响大于纤维的几何形状。当复合材料平行于纤维方向加载时两者的影响都不大。Suresh 和 Brockenbrough(1993)对有关连续纤维增强金属基复合材料变形的各种连续介质模型作了评论。

• p. 155 •

4.4.2 模量

连续纤维单向增强金属基复合材料的杨氏模量随纤维体积分数线性增加，图 4-26 为氧化铝纤维增强铝-锂合金复合材料的模量随纤维体积分数增加的例子(Champion 等，1978)。纵向杨氏模量的增量与混合律值一致，但纤维横向的模量增加很少。颗粒增强体也使复合材料的模量增加，但远低于混合律预测的值，这是可以理解的，因为混合律只适用于连续纤维增强体。图 4-27 为模量随短纤维体积分数的增加(Girot 等，1987)。请注意，这与混合律型的随纤维体积分数的线性变化有很大的偏差。图 4-28 中归纳了随不同类型增强体(连续纤维、晶须、颗粒)体积分数的变化复合材料模量增加的情况，由图中可见，由连续纤维到颗粒增强体的效率依次降低。对于非连续增强体可用 Halpin-Tsai-Kardos 型

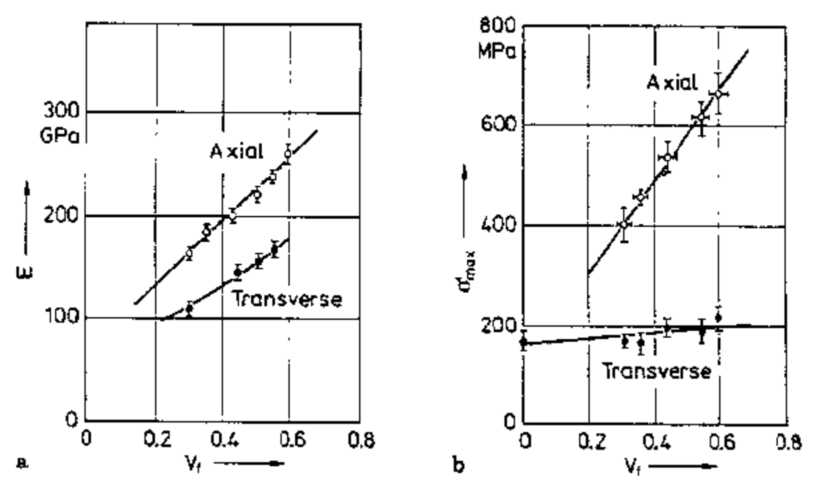


图 4-26 氧化铝纤维增强 Al-Li 合金基体中模量随纤维体积分数增加的例子(Champion 等，1978)

公式求得模量(Chawla,1987a)

· p. 156 ·

$$p_c = p_m \frac{1 + 2sqV_p}{1 - qV_p}$$

式中,p 为需求的性能,例如横向弹性模量 E_t,s 为非连续增强体的长径比,

$$q = \frac{\dfrac{p_p}{p_m} - 1}{\dfrac{p_p}{p_m} + 2s}$$

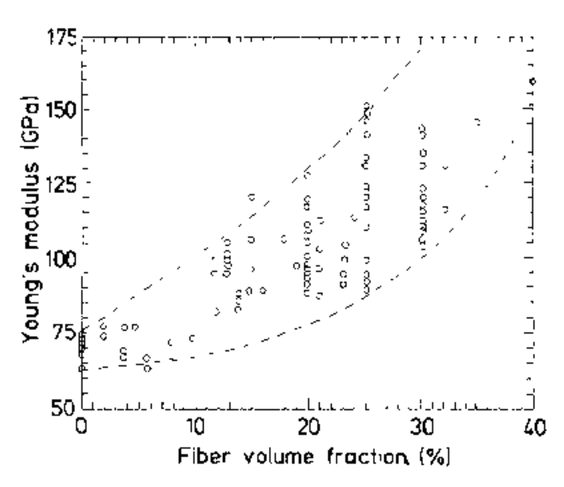


图 4-27 模量随短纤维体积分数的增加(Girot 等,1987)

看来,金属基复合材料的弹性模量随增强体体积分数增加非常明确,只要所有纤维平行,复合材料的模量与增强体的堆砌形式显然无关,对于非连续增强体,模量也与颗粒的集聚状态完全无关,等等。对 MMCs,模量与温度有关,这本质上起因于基体模量对温度的依赖性,在金属基复合材料所研究的中等温度时陶瓷的模量与温度完全无关。

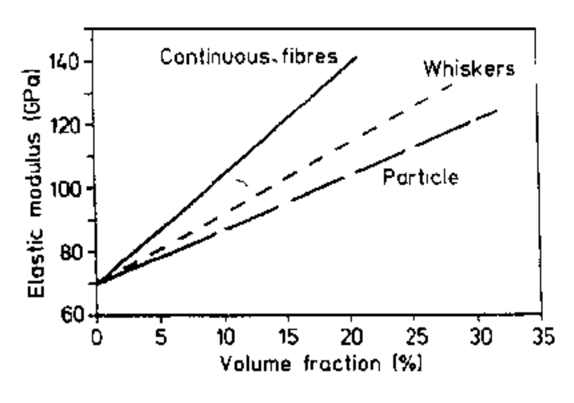


图 4-28 模量随不同类型增强体(连续纤维、晶须、颗粒)体积分数增加的图示:注意,从连续纤维到颗粒,增强体的效率依次降低

· p. 157 ·

4.4.3 强度

通常,金属基复合材料含有陶瓷增强体,但金属基体中的金属增强体或金属/金属层合复合材料也并不罕见。图 4-29 为铜基体、Nb-Ti 纤维以及含有 Nb-Ti 纤维的铜基复合材料的应力-应变曲线(Reed 等,1977)。这是一种独特的复合材料,其中的两种组分、基体和纤维都是韧性的。图 4-29 中应力-应变的有趣情况是复合材料有很高的断裂应变。金属基复合材料的强度难以用混合律型的关系式预测,因为强度是对组织非常敏感的性能。制造过程中产生的热应力和界面上的化学反应使得用简单的混合律型关系式预测强度发生困难。在 §4.2.1 中已经指出了在制造过程中金属基体出现微观组织变化的重要性。如果考虑制

图 4-29 铜基体、Nb-Ti 纤维以及含有 Nb-Ti 纤维的铜基复合材料的应力-应变曲线(Reed 等,1977)

造过程产生的金属基体的微观组织变化，则似乎可用剪切滞后解释纤维的增强现象，剪切滞后是指载荷通过平行于纤维平面上的剪切由基体传给纤维。为说明纤维的这种增强模型，读者可参见本章末所列出的建议阅读的参考文献之一。剪切滞后模型看来也可用于研究晶须增强金属基复合材料，当考虑颗粒复合材料时此模型的正确性很值得怀疑。显然，在这种情况下基体合金以及制造时产生的基体微观组织的变化对复合材料最终性能的影响将大得多。加入颗粒，例如 SiC(长径比约为 1)，对可沉淀硬化铝合金的强化不如纤维或晶须对同种材料的强化显著。看来，位错密度的增加以及伴随的基体微观组织的变化是颗粒复合材料强化的重要原因。这似乎可以解释，为什么复合材料的强度高于用连续介质力学理论预测的强度。至少在铝基复合材料中强度的增加应主要归因于基体中的位错密度比未增强的铝合金高得多，基体中的亚晶粒尺寸比未增强的铝合金小。如上所述，弹性模量的增加可能是明显的。McDanels(1985)评价了不同基体合金(6061，2024/2124，7075，5083Al)中 SiC-晶须、不规则的球、颗粒三种增强体的影响。他的结果表明，在这些情况下复合材料的弹性模量与增强体的类型和基体合金两者都无关，增强体的含量是提高这些复合材料弹性模量的主要因素，但复合材料的屈服强度和极限拉伸强度主要决定于基体合金的固有屈服/拉伸强度以及增强体的含量。铝合金的屈服强度和极限拉伸强度约比未增强的基体高 60%。但必须强调，对于给定的增强体含量屈服强度和极限拉伸强度受基体合金的类型及调质处理控制。在这些复合材料中沉淀硬化铝合金起的作用比非沉淀硬化基体材料大得多，时效硬化处理可使强度显著增加，时效过程对 SiC，B_4C，Al_2O_3 等颗粒或晶须没有影响，但这些颗粒对基体的脱溶沉淀行为可能有非常明显的影响，有关此情况将在后面讨论。

用共晶合金的定向凝固制造的原位金属基复合材料的强度 σ 可由类似于用于金属晶界强化的 Hall-Peten 关系式的公式求得

$$\sigma = \sigma_0 + k\lambda^{-1/2}$$

式中，σ_0 为摩擦应力，k 为材料常数，λ 为杆或片间距。可以证明，控制凝固速率 R 便能很容易地改变纤维间距 λ，因为 $\lambda^2 R$ = 常数，因此也能很容易地控制得到的复合材料的强度。

· p. 158 ·

4.4.4 复合材料中基体的时效响应

上面已经指出，陶瓷增强体(颗粒、晶须或纤维)的存在能改变金属基体的显微组织，特别是发现了基体金属或合金中的位错密度高于未增强的金属或合金。基体中比较高的位错密度起因于增强体与金属基体的热失配 $\Delta\alpha$，例如在 SiC/Al 中的热失配高达 $21\times 10^{-6}K^{-1}$，这样高的热失配产生足以使基体塑性变形的热应力，因此使基体加工硬化。高的位错密度也必然影响像 2000 系列铝合金这一类沉淀硬化基体的沉淀动力学。

Al-Cu-Mg 合金中的时效过程

在高于室温时效时从过饱和 Al-Cu-Mg 合金中沉淀的一般次序为：

过饱和合金→GP 区→S′→S(Al_2CuMg)

这种时效行为通常可通过如图 4-30 所示的硬度或强度与时效时间的关系曲线进行分析。时效曲线的形状可作如下解释：淬火后只有固溶硬化存在，一旦 GP 区形成，硬度或强度

增加，因为要使位错切割共晶区需要极大的应力。当GP区尺寸随时间增大时硬度也增加，常使位错难以切割它们。峰硬度或峰强度与共格或半共格沉淀相的临界弥散有关。随着时间的继续增加，开始出现有非共格界面的平衡沉淀相，颗粒周围位错的Orowan弯曲机制开始作用，位错弯曲需要的应力与颗粒间距成反比，颗粒间距则随时效时间增加而减小。继续时效使沉淀相尺寸和颗粒间距增大，并且因为位错弯曲变得容易最终使强度降低。众所周知，时效前的机械变形能以消耗GP区为代价而加速S′的生成。S′沉淀相具有与平衡相S相同的化学组成，为斜方结构，S′的[100]，[010]和[001]方向平行于基体的[100]，[021]和[012]方向。S′沉淀相在位错上形核，在{210}平面上沿[100]方向以板条状生长。

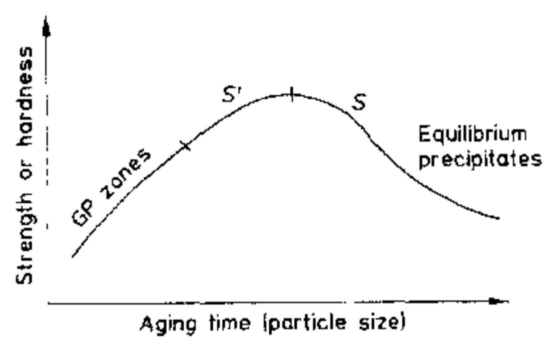


图4-30 沉淀硬化铝合金的时效曲线，硬度与时效时间的关系

· p. 159 ·

从固溶处理温度淬火到室温 ΔT 约为450 C，在每个陶瓷颗粒的周围生成很大的基体塑性变形区，在这种塑性变形区中位错密度很高，高的位错密度将加快时效动力学。Nieh和Karlak(1984)指出，6061铝中存在的B_4C颗粒使基体在450K，3小时内达到峰值硬度，而作对比的粉末冶金法制造的合金则需10小时。这种加快的时效行为归因于复合材料的高的扩散特性。沉淀硬化铝合金复合材料中强度的明显增加应归于时效硬化处理。但SiC，B_4C，Al_2O_3等颗粒或晶须类增强体不受时效过程影响，但这些颗粒对基体时效行为的影响十分明显。Arsenault和Fisher(1983)用透射电镜在20%-SiC_w/Al6061复合材料中观察到了SiC晶须(SiC_w)端部缠结的高密度位错($4\times10^9cm^{-2}$)以及低角度的胞界，他们也观察到了沿位错的很细小的沉淀相。Mahon等(1990)在SiC颗粒增强铝复合材料中发现位错中有沉淀相存在。在超高压透射电镜中用热镜台对因热失配生成的位错进行了原位观察(Vogelsang等，1986)，这些研究者也发现，SiC颗粒的存在阻止了铝基体中亚晶粒的生长。还发现，小的等轴SiC颗粒周围基体中的位错密度较低。如果颗粒的尺寸从1μm增到5μm，颗粒周围基体中的位错密度则增大。Kim等(1990)证实了颗粒尺寸对颗粒周围基体塑性区大小的影响。位错构成了在随后的时效处理过程中基体沉淀相的不均质形核点，这反过来又造成了与未增强的材料相比时复合材料基体中沉淀动力学的变化(Nieh和Karlak，1984；Arsenault和Shi，1986；Rack，1987；Christman和Suresh，1988a；Papazian，1988；Dutta和Bourell，1988；Christman等，1989；Suresh等，1989；Chawla等，1991；Dutta等，1991)。Dutta和Bourell(1989)考虑了由陶瓷颗粒产生的弹性应变场引起基体扩散系数增加和时效动力学加快的影响。Dutta等(1991)进行的理论分析和实验观察使他们能作出因为短路、管道-扩散、通过位错等因素而使沉淀相生长速率加快的结论。

陶瓷颗粒对基体时效动力学影响的一个重要方面是时效动力学为时效温度的非常敏感的函数。在四种不同的时效温度对比了用铸造法制造的SiC_p/Al2014(Chawla等，1991；Esmaeili等，1991)和Al_2O_3P/Al2014(Chawla等，未发表)复合材料中的基体和未增强的Al2014的时效行为。图4-31为Al2014基体与增强的Al2014的峰值时效时间与时效温度

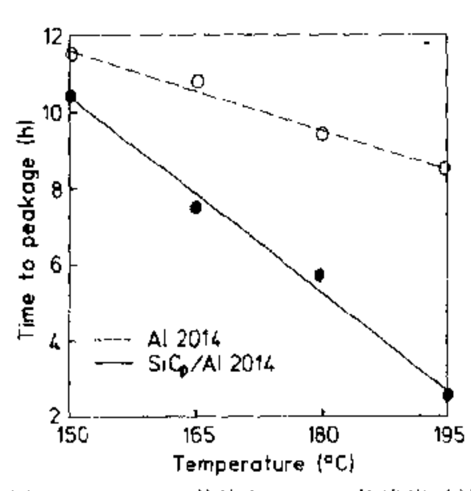


图 4-31　Al2014 基体和 Al2014 的峰值时效时间与时效温度的关系。随着时效温度增高 Al2014 基体与未增强的 Al2014 之间的峰值时效时间差增大

的关系。随着时效温度增高，Al2014 基体与增强的 Al2014 之间的峰值时间差变大。注意，在 150℃时增强与未增强材料的峰值时间差很小，195℃时的峰值时间差约为 7 小时。SiC 和 Al 的很大的热膨胀系数差导致很大的应力，此应力在淬火时在界面上和界面附近产生位错。在 195℃时的时效过程中高的位错密度将提供不均质形核的短路通道和加速 S′沉淀相的生长，最终使基体时效加快。当时效温度降低时，时效时间差将减小，这归因于在较低的时效温度时 GP 区的均质形核和沉淀相的生长速率降低。众所周知（Lorimer，1978；Porter 和 Easterling，1981），在 Al-Cu 系中 GP 区的形成以及它向 θ″和 θ′的转变只有当合金在低于 GP 区溶解度曲线的温度时效时才有可能。例如，假如时效温度高于 θ″ 的溶解度曲线，但低于 θ′ 的溶解度曲线，则将无 GP 区，首先的沉淀相为 θ′，它在位错上非均质形核。在高的时效温度时 S′沉淀相在位错上非均质形核，并以板条状在[001]方向中的 $(210)_a$ 上生长（Porter 和 Easterling，1981）。在较低温度时最初形核的沉淀相是共格的富 Cu 相和 GP 区。必须指出，低温时 GP 区的形核多半是均质的，淬火生成的过剩空位想必对它们的形成起着重要作用。在复合材料淬火时铝基体和 SiC 颗粒间 CTE 差产生极大的热应力，使软的基体发生塑性变形，基体的塑性变形将生成大量的位错和空位。这些缺陷将加速高时效温度时基体的时效动力学，在低时效温度时这种作用看来是无效的。示差扫描量热法证实了在 2014 基体中 150℃时存在 GP 区和 S′沉淀相，但在 195℃只有 S′沉淀相（Chawla 等，1991）。

· p. 160 ·

大多数金属基复合材料的研究涉及成品金属合金，特别是颗粒增强金属基复合材料。必须记住，用在未增强合金的手册和指南中介绍的标准热处理方法可能导致明显不同的结果。有关颗粒增强金属基复合材料中基体时效行为的详细评价请参见 Suresh 和 Chawla 的评论（1993）。

4.4.5　韧性

给定金属基复合材料的韧性决定于：

——基体合金的成分和显微组织；

——增强体的类型、大小和取向；

——制造方法对显微组织可变因素（例如增强体的分布、孔隙度、偏析等）的影响范围。

· p. 161 ·

颗粒增强铝类 MMCs 的平面应变断裂韧性 K_{Ic} 值的范围通常为 15—30MPa · m$^{1/2}$，而短纤维或晶须增强 MMCs 的断裂韧性值约为 5—10MPa · m$^{1/2}$。读者应该谨慎对待文

献资料中由无效的断裂韧性试验得到的大量数据！表 4-1(Friend,1989)和表 4-2(Hasson 和 Crowe,1985)中归纳了若干种颗粒和晶须增强 6061Al 基复合材料和未增强的 6061Al 的断裂韧性数据。表 4-2 表明,用碳化硅颗粒取代碳化硅晶须可以提高复合材料的韧性。

表 4-1　颗粒增强 MMCs 和未增强合金的韧性(Friend,1989)

材　料	K_{IC}(MPa·$m^{1/2}$)
Al6061(T6)	37
Al_2O_3/Al6061	15
SiC/Al6061	7—8

表 4-2　SiC 晶须和颗粒增强 6061A 复合材料的韧性(Hasson 和 Crowe,1985)

材　料	K_{IC}(MPa·$m^{1/2}$)
20Vol. %SiC_w/Al6061 T6	7.1
25Vol. %SiC_p/Al6061 T6	15.8
Al6061 T6	37.0

表 4-3　B/Al 冲击能(kJ·m^{-2})的各向异性(McDanels 和 Signorelli,1976)

体　系	纵　向	横　向
B/Al 1100	200—300	0.53
B/Al 5052	90	0.85
B/Al 6061	80	0.27
B/Al 2024	40	0.31

表 4-4　B/Al 复合材料中韧性与铺层方向的关系(Sun 和 Prewo,1977)

铺　层　角(°)	K_{IC}(MPa·$m^{1/2}$)
0	100
90	34
0/90	61—63

表 4-5　三向编织 Al_2O_3FP/Al-2.5Li 复合材料韧性的各向异性(Majidi 和 Chou,1987)

	K_{IC}(MPa·$m^{1/2}$)	
	纵向	横向
单向	32	15　17
三向编织	32.3	21.1

表 4-6　基体合金对 B/Al 合金复合材料 Charpy 能的影响(McDanels 和 Signorelli,1976)

复合材料	Charpy 冲击能(kJ·m^{-2})	
	薄板	标准试样
B/1100	200—300	200—300
B/5052	90	170
B/6061	80	126
B/2024	40	120—170

连续纤维增强金属基复合材料的韧性,像其它性能一样,呈现出各向异性,表4-3为 B/Al 系的纵向和横向冲击能。注意,对于特定基体合金纵向断裂能高于横向断裂能。表 4-4中为铝的增强体——硼纤维 0°、90°和 0°/90°取向时的韧性结果。纤维的 0°和 90°排列得到韧性的最大和最小值,而 0°/90°排列属伪随机排列,能降低各向异性的程度(Sun 和 Prewo,1977)。用纤维编织物,由于基体的巨大的塑性变形、纤维束的脱粘和拔出而大大提高裂纹的扩散韧性,表 4-5 说明了氧化铝/Al-2.5%-Li 复合材料中这种韧性的提高(Majidi 和 Chou,1987)。请注意纤维三向编织物的横向韧性的提高。

基体合金的成分也对复合材料的韧性有显著影响。表 4-6 中示出了不同铝合金基体对硼/铝合金复合材料的 Charpy 能的影响(McDanels 和 Signorell;1976),基体韧性越高复合材料的韧性也越大。表 4-7 为纤维直径对金属基复合材料韧性的影响。对于给定的 V_f,纤维直径越大,复合材

表 4-7　纤维直径对 B/Al1100 冲击断裂能(kJ·m^{-2})的影响(McDanels 和 Signorelli,1976)

纤维直径(μm)	能量(kJ·m^{-2})
100	90
140	150
200	200—300

料的韧性越高，因为对于给定的纤维体积分数，纤维直径越大，纤维间的韧性金属基体的量也越多，由于基体能发生塑性变形，因而对韧性作出贡献。

· p. 162 ·

4.4.6 热性能

在界面这一节中讨论了增强体和基体之间的热膨胀失配的重要性，热失配固然在任何复合材料中难以避免，但还是能控制增强体和基体的含量以及增强体在基体中的分布来控制复合材料总的热膨胀性能。很多研究者提出了预测复合材料热膨胀系数的模型(Kerner，1956；Turner，1946；Schapery，1968)，用实验测定了膨胀系数以及分析了金属基复合材料总的热膨胀性能(Vaidya 和 Chawsla，1991；Premkumar 等，1992；Zweben，1992)。图4-32为 SiC_p/Al 复合材料的热膨胀系数随颗粒体积分数的变化。实线表示预测热膨胀系数的 Turner 模型

$$\alpha = \frac{\alpha_m V_m K_m + \alpha_p V_p K_p}{V_m K_m + V_p K_p}$$

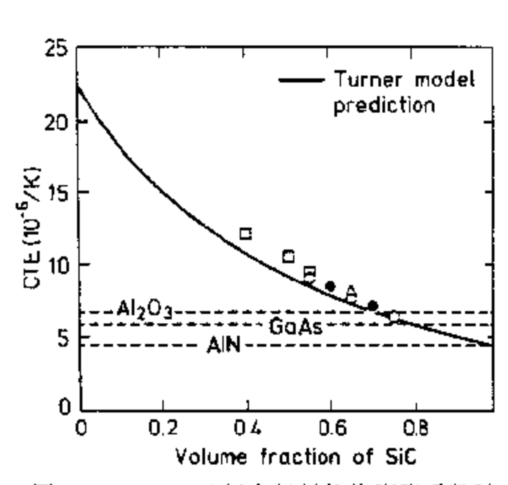


图 4-32 SiC_p/Al 复合材料的热膨胀系数随颗粒体积分数的变化。实线为 Turner 预测模型

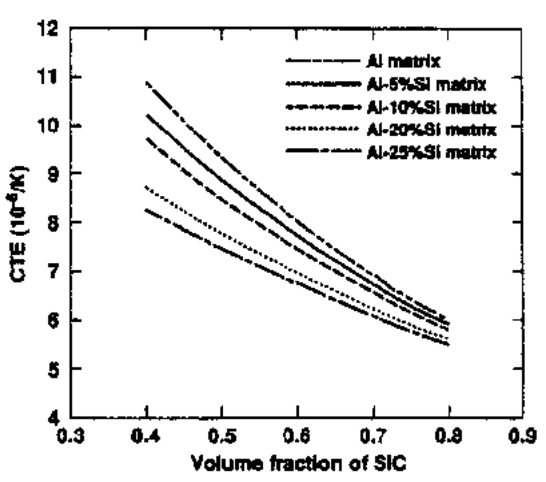


图 4-33 基体中硅的含量对复合材料的热膨胀系数随碳化硅体积分数变化为预测影响(Premkumar 等，1992)。在高的颗粒体积分数时 Sic_p 的影响更主要

式中，α 为热膨胀系数，V 为体积分数，K 为体模量，下标 p 和 m 表示颗粒和基体。在图4-32中 SiC_p 的膨胀系数取 $4.5\times10^{-6}K^{-1}$，铝的膨胀系数取 $23\times10^{-6}K^{-1}$，也给出了常用的电子基片材料的膨胀系数值。Turner 的公式看来能很好预测这些颗粒复合材料的 CTE 值。为了使复合材料的膨胀系数与给定的基片相匹配，必须采用合适的体积分数。改变铝合金的成分也可对复合材料的热膨胀系数作某些额外的补充控制。图4-33为基体中硅的含量对复合材料的热膨胀系数随碳化硅体积分数变化的预测影响(Premkumar 等，1992)。不用说，在比较高的体积分数时 SiC_p 的影响更主要。

· p. 163 ·

导热性是另一极为重要的热性能。铝基体中单向排列的碳纤维在纤维方向具有很高的导热性，纤维横向的导热性约为铝的 2/3。事实上，在 −20—140℃ 的温度范围内复合材料沿纤维方向的导热性优于铜。以单位重量计的导热性，复合材料约为纯铝的 4 倍、为

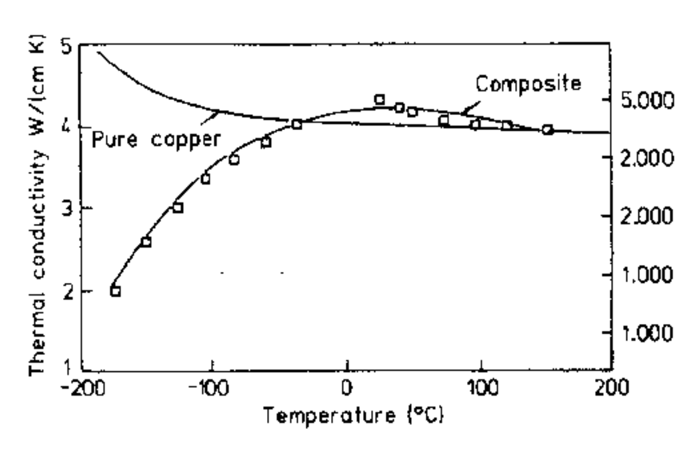


图 4-34　铜和碳纤维/铝的导热性与温度关系的比较

Al6061 的 2.6 倍。图 4-34 中比较了铜和碳纤维/铝的导热性(Sharp 和 Laftin,1992)，在降低重量很重要的情况下可用 C/Al 复合材料作为导热材料，例如作为计算机的高密度、高速度集成电路的封装材料以及电子设备的基板。这种复合材料的其它可能用途是作为高速飞机机翼前沿材料。

· p. 161 ·

4.4.7　疲劳

在循环载荷作用下力学性能下降导致材料或零件破坏的现象可定义为疲劳。对于复合材料疲劳行为的认识滞后于弹性刚度或强度等方面，但认识各类复合材料的(聚合物基复合材料—PMCs、金属基复合材料—MMCs，陶瓷基复合材料—CMCs)的疲劳行为具有重要意义，实际上，由于不了解复合材料的疲劳行为，则这种材料就不可能被设计工程师接受。众所周知，金属中的大量破坏可追溯到疲劳现象，复合材料的大规模应用包含着用于循环载荷，例如汽车零件。

一般总是认为，给定材料的抗疲劳性能可将它用短纤维(或晶须)或连续纤维增强来提高。可以预料，当纤维与应力方向平行时，疲劳性能可得到很大改善。

常规的方法，如应力与循环次数的关系(S-N)曲线或基于断裂力学概念的疲劳裂纹扩展试验，可用作比较和得到现行的破坏机制的信息，但它们并不提供对设计者有用的信息。新的方法，如在聚合物基复合材料中测定刚度随循环次数降低的方法，是合乎需要的。鉴于复合材料的很多应用也包括了温度变化情况下，因此除了机械疲劳特性外，对复合材料热疲劳特性进行评价也极为重要。

主要的困难在于不能简单地用常规方法，例如应力—循环次数(S-N)曲线或线弹性断裂力学(LEFM)，作复合材料的疲劳研究，主要原因是复合材料的固有不均质性和各向异性。这种不均质性和各向异性使复合材料的损伤机制明显不同于常规的均质材料或块体材料的损伤机制。尽管有这些限制，常规方法仍在使用，在介绍有关复合材料疲劳问题的新方法前先将它们作一简要介绍，尤其是将介绍用来分析 PMCs 的疲劳行为、并且也已开始用于 MMCs 的方法，然后简要论及复合材料中有关热疲劳的重要问题。

S-N 曲线

· p. 165 ·

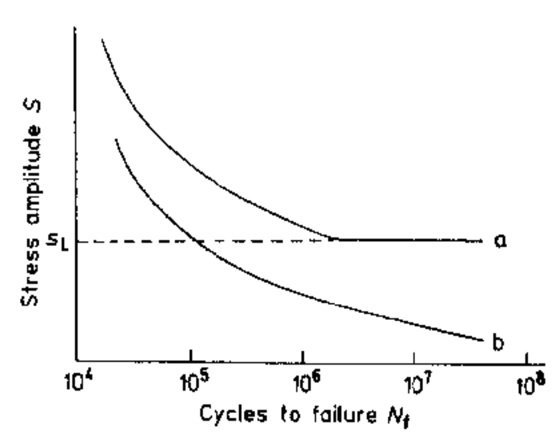


图 4-35　常规疲劳试验时得到的 S-N 曲线。S 为应力幅，N 为破坏的循环次数。曲线 A 表示疲劳极限 S_L，而曲线 B 不表示疲劳极限

用于金属的非常流行的常规疲劳试验方法是测定 S-N 曲线，S 为应力幅，N 为破坏的循环次数(图 4-35)。通常，对于黑色金属得到疲劳极限或持久极限，图 4-35 中的曲线 A。在低于此疲劳极限的应力水平时，理论上材料可以无限制地循环。但是，如果不存在这样的疲劳极限，如对有色金属(图 4-35 中的曲线 B)，则可任意确定某一循环次数，例如 10^6，作为界限值。下面将根据图 4-36 定义若干对于讨论疲劳现象有用的重要参数：循环应力范围，

$$\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min}$$

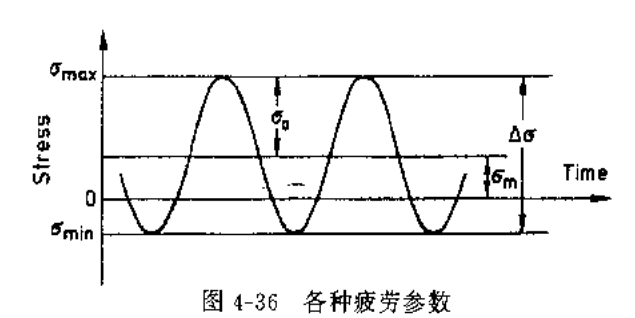


图 4-36　各种疲劳参数

循环应力幅，

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2}$$

平均应力，

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2}$$

应力比，

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$$

金属的疲劳行为可以分为两个阶段：裂纹开始和扩展。在金属的高周-低应力疲劳中大多数性能的变化发生在裂纹尖端的小加工区，离开裂纹的材料的其它部分看来不受疲劳现象的显著影响。在金属的低周-高应力疲劳中发现了加工硬化和加工软化现象。但是，金属疲劳中的经验法则表明强度的单调增加，它也伴随有循环强度的增加。经验法则假定疲劳强度/拉伸强度比接近常数。在纤维增强复合材料中，当纤维连续、单向排列、且在平行于纤维方向测定性能时刚度和强度的增加最有效。纤维的加入确实能改善纤维增强复合材料在纤维方向的抗疲劳性能。碳纤维、硼纤维等脆性的高强纤维的疲劳性能与金属不同，因此并不奇怪，含有这些纤维的复合材料，当纤维沿应力轴排列及体积分数大时，表现出高的、单调的强度，这也将转化为高的疲劳强度。这类复合材料的 S-N 曲线一般非常平坦，图 4-37 为单向增强的 B(40vol%)/Al6061、Al_2O_3FP(50vol%)/Al 和 Al_2O_3FP(50vol%)/Mg 复合材料的拉-拉 S-N 曲线(Champion 等，1978)，图中的循环应力对单调

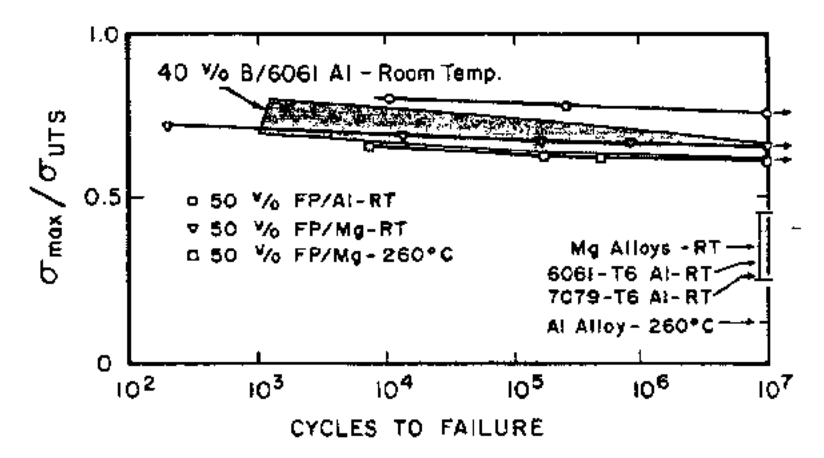


图 4-37 单向增强 B(40Vol%)/Al6061、Al_2O_3-FP(50vol%)/Al 和 Al_2O_3-FP(50vol%)/Mg 复合材料的拉-拉 S-N 曲线(Champion 等,1978)

极限拉伸应力进行了归一。由图可见,对所有复合材料,*S-N* 曲线非常平坦,当在平行于纤维方向加载时单向 MMCs 的疲劳性能优于基体。例如,在循环次数为 10^7 时复合材料的疲劳强度与拉伸强度之比约为 0.77,几乎是金属的两倍。

• p. 166 •

McGuire 和 Harris(1977)研究了钨纤维增强铝-4%-铜合金在拉-压循环时($R=-1$)的疲劳行为。他们发现,将纤维体积分数从 0 增到 24%时抗疲劳性能也随之增加,这是复合材料的单洞强度随纤维体积分数增加的直接结果。必须指出,由于纤维增强复合材料通常具有的高的各向异性,MMCs 的离轴疲劳强度,正与任何纤维类复合材料一样,将随纤维轴与应力轴之间的夹角增大而降低。

对定向共晶或原位复合材料的疲劳裂纹扩展也进行了研究。因为大多数原位复合材料预定作为涡轮机中的高温应用,因此在室温到 1100℃的温度范围内对它们作了疲劳行为的研究。一般的结论是:原位复合材料的力学性能——静态强度和循环强度优于常用的铸造超合金(Stoloff,1978)。

用 *S-N* 法研究材料疲劳行为的主要缺点在于不能区分裂纹开始阶段和裂纹扩展阶段。

疲劳裂纹扩展试验

疲劳裂纹扩展试验通常在电动液压闭环试验机上对有缺口的试样进行,其结果用 $\log(da/dN)$(每循环的裂纹生长)—$\log\Delta K$(应力强度因子的变化)表示。根据 Raris 和 Erdogan(1963)首先提出的指数规律,裂纹生长速率 da/dN 与循环应力强度因子变化 ΔK 之间有如下关系:

$$\frac{da}{dN}=A\Delta K^m$$

式中,A 和 m 与材料及试验条件有关。施加的循环应力强度因于的变化为

$$\Delta K=Y\Delta\sigma(a)^{1/2}$$

式中,Y 为几何因子,$\Delta\sigma$ 为循环应力变化,a 为裂纹长度。这类试验的主要问题在于必须确定只有一条主裂纹在扩展。

上面已经指出,复合材料的复杂性致使有很多损伤模式存在,如基本开裂、纤维断裂、

脱层、脱粘、空洞生长、多向开裂等等，并且这些模式将在复合材料的疲劳寿命中很早地出现。

• p. 167 •

复合材料疲劳过程中刚度的累积损失是非常重要的特性，它完全不同于金属的疲劳行为。图 4-38 和 4-39 分别为在各向同性材料，如金属、陶瓷、聚合物，以及各向异性材料中，如纤维增强复合材料，形成的损伤区的不同类型。在各向同性材料中有一条裂纹在与循环载荷轴垂直的方向扩展（加载模式 I，见图 4-38），在纤维增强复合材料中多种亚临界损伤机制（图 4-39a，b，c）导致损伤区高度扩展。图 4-40 中比较了复合材料和均质块体材料在恒应力幅疲劳时的损伤累积，曲线是以损伤比对循环比作出的。损伤比是指将瞬时损伤对最终破坏损伤的归一化处理。同理，循环比是将给定瞬时的循环次数除以破坏循环数。

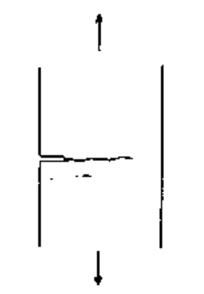


图 4-38 常规的、均质块体材料（各向同性）中的损伤区

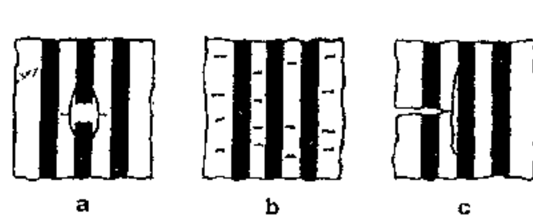


图 4-39 纤维增强复合材料（各向异性）中的扩展了的损伤区：(a)纤维断裂和局部脱粘，(b)基体开裂，(c)主裂纹向弱的纤维/基体界面偏移

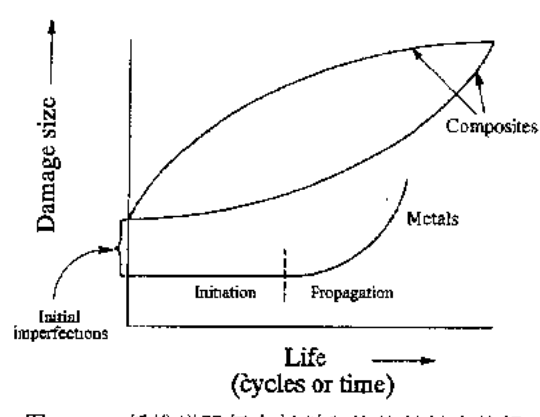


图 4-40 纤维增强复合材料和块体材料中的损伤累积比较

在均质材料中损伤仅仅表示裂纹长度，因此并不奇怪，它随循环进行单调增加（图 4-40）。在复合材料中没有损伤的简单和明确的表达形式，如裂纹长度，而损伤是指裂纹密度。必须指出，与均质材料不同，复合材料的损伤首先随循环进行加快，然后减慢（图 4-40）。这种特殊行为非常重要。

• p. 168 •

晶须和颗粒增强复合材料的疲劳行为

Williams 和 Fine（1985a）研究了碳化硅晶须（20vol%）增强 2124 铝合金在疲劳过程中疲劳微裂纹的形成和生长。疲劳裂纹的形成部位是未结合的碳化硅晶须和非-SiC 的金属间化合物。可以预料，SiC 颗粒集团的减少、金属间化合物数量的减少和尺寸减小都将提高疲劳寿命。复合材料中裂纹的生长速率比未增强的基体低，但是未增强的 2124-T6 基体在峰值循环应力时能承受长达 500μm 的裂纹，这已接近它的屈服应力，而复合材料在它的 60%的屈服强度时只能承受 30μm 的裂纹。

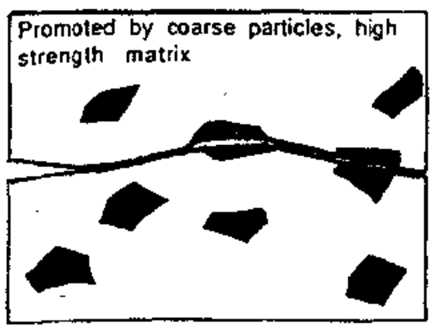
很多研究者（Crowe 和 Hasson，1982；Williams 和 Fine，1985a，b；Logston 和 Liaw，1986；Shang 等，1988；Davidson，1989；Kumai 等，1990；Bonner 等，1990；Williams 和 Fine，

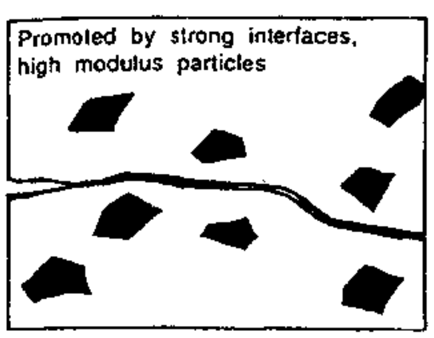
1987；Christman 和 Suresh，1988a，b)研究了碳化硅颗粒增强铝合金基复合材料。一般而言，根据 S N 曲线的特性复合材料的疲劳性能比未增强合金的有所改善。在应力控制的循环加载或高周疲劳中性能的改善归因于复合材料比较高的刚度。但是，在应变幅-循环次数或低周疲劳时复合材料的疲劳性能不及未增强的合金(Bonnen 等，1990)，其原因是复合材料的韧性通常低于未增强的合金。

疲劳裂纹的开始

颗粒或短纤维能提供裂纹容易开始的地方，行为的细节将随增强体的体积分数、形状、尺寸和增强体/基体结合强度而变，其中增强体/基体结合强度最为重要(Williams 和 Fine，1987)。例如，他们发现了疲劳裂纹在 2124 铝中的 SiC 晶须的端部开始，他们也发现了短裂纹在晶须/铝界面上被阻止。

在铝基复合材料中，尤其它们被用铸造法制造时，经常存在 SiC 以外的其它颗粒，如 $CuAl_2$，$(Fe,Mn)_3SiAl_{12}$，$Cu_2Mg_8Si_6Al_5$(Kumai 和 Knott，1991)。凝固前沿前的颗粒推移现象将 SiC 颗粒和所谓成分颗粒推移到铝合金基体的胞界。常规铸造过程中低的冷却速率使成分颗粒变得很大，并使 SiC 颗粒偏析到枝晶间。图 4-41 中示出了增强体与裂纹尖端之间的若干种可能的相互作用，图 4-42 为裂纹生长速率与循环应力强度因子之间的关系(Kumai 等，1990)。





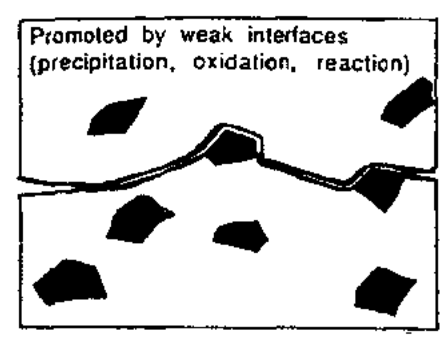


图 4-41　颗粒增强体与裂纹尖端之间若干种可能的相互作用

选择最佳的颗粒尺寸和体积分数以及纯净的基体合金将使复合材料的疲劳性能得到改善。Shiang 等人(1988)研究了碳化硅颗粒增强铝中颗粒的尺寸对疲劳裂纹扩展速率随循环应力强度变化的影响。他们发现，对于细的颗粒复合材料的门槛应力强度 ΔK_{th} 低于未增强的合金，即复合材料对疲劳裂纹生长的最初抗力小于未增强的合金。

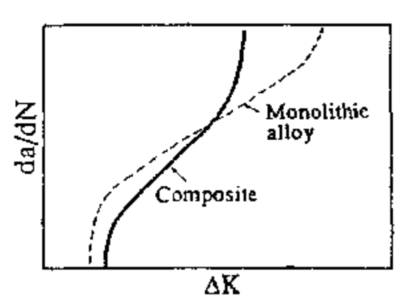


图 4-42　裂纹生长速率与循环应力强度因子的关系(Kumai 等，1990)

• p. 169 •

上面已经指出，层状的纤维复合材料可能遭受各种亚临界损伤(基体开裂、纤维/基体脱粘、纤维裂断、层片开裂、分层等等)。例如，层片开裂将使该层中的应力松弛，随着循环的继续进行该层中将不再发生进一步的开裂。层片开裂通常包括基体开裂和沿纤维/基体界

面的开裂，但很少有纤维的断裂。其它损伤累积机制为已有的裂纹向界面生长，导致分层。分层能降低邻近层片中的应力集中。亚临界损伤在循环过程中的累积很快。

上面提到的各类亚临界损伤使层状复合材料的承载能力降低，它又使复合层板的刚度和强度下降(Hahn 和 Kim，1976；Highsmith 和 Reifsnider，1982；Talreja，1985；O'Brien 和 Reifsnider，1981；Ogin 等，1985)。很多研究者将层状复合材料的刚度变化与疲劳过程中的累积损伤联系起来(Hahn 和 Kim，1976；Highsmith 和 Reifsnider，1982；Talreja，1985；O'Brien 和 Reifsnider，1981)。可以有把握地说，刚度值的变化是复合材料损伤的有力征兆。在给定 E/E_0 值时模量的降低速率 $-1/E_0 \cdot \mathrm{d}E/\mathrm{d}N$ 是在给定 E/E_0 值时曲线 E_V 的斜率，此处 E 为现时模量，E_0 为未开裂材料的起始模量，N 为循环次数。此模量的降低速率在一定的峰值疲劳应力范围内可用下式表示(Ogin 等，1985)：

$$-\frac{1}{E_0}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N}=A\left[\frac{\sigma_{max}^2}{E_0^2(1-E/E_0)}\right]^n$$

式中，A 和 n 为常数，σ_{max} 为峰值疲劳应力。连续纤维增强 MMCs 的刚度损失是检测疲劳损伤开始和发展的有用参数(Johnson，1989)。

• p. 170 •

层状 MMCs

有两类层状 MMCs：

(1)金属基体中的纤维在不同层中以不同角度取向，这与聚合物基层压板相似；

(2)两块或更多块金属薄板相互结合。

Johnson(1982)在硼/铝纤维类层合板中发现了拉-拉循环时明显的刚度损失。与层状 PMCs 类似，铺层次序也影响疲劳性能。例如，在 90°/0°次序中 90°铺层的损伤发展比 0°铺层快得多。在由金属薄板制成的层状复合材料中，例如不锈钢和铝，抗疲劳裂纹扩展的能力高于任何一种单独组分(Chawla 和 Liaw，1979)。

混杂复合材料

含有一种以上纤维的复合材料称为混杂复合材料。这类用两种或更多种纤维的复合材料扩展了制造一种特殊规格的复合材料以满足特殊性能要求的思想。用比较便宜但性能合乎要求的纤维部分代替昂贵的纤维是混杂复合材料另一引人注意的特点。混杂复合材料中很有意思的一类是由环氧树脂基体与单向芳纶纤维和高强铝合金板交替铺层制成，称为芳纶/铝层压板(ARALL)。与块体铝结构相比，ARALL 的改善抗疲劳性能是其主要的引人注意的特点。裂纹只能生长很短距离，然后被芳纶纤维横越裂纹尖端而闭合。图 4-43 为 ARALL 层合板的疲劳裂纹低速生长的特点及与两种块体铝合金的比较(Mueller 和 Gregory，1988)。ARALL 设想用在以拉伸为主的疲劳结构中，如飞机机身、下机翼、尾翼蒙皮。预料应用 ARALL 将比常规结构有

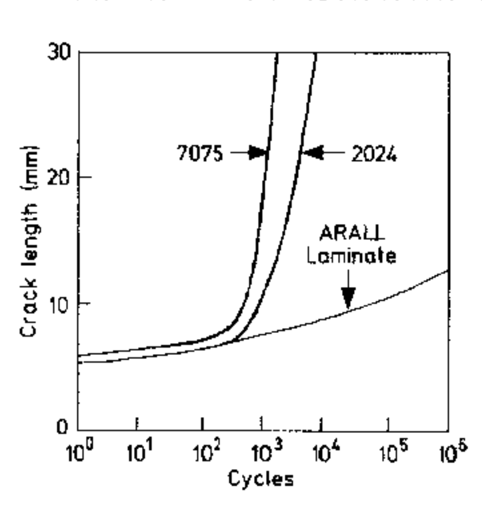


图 4-43　与块体铝合金相比 ARALL 复合材料呈显低的疲劳裂纹生长特性(Mueller 和Gregory，1990)

15%—30%的减重。

· p. 171 ·

受疲劳试验的 MMCs 的组织观察结果

金属基复合材料经受疲劳后的组织观察可以揭示很多有关工作变形机制的信息，尤其这些观察结果可以告诉人们，与块体金属材料相比，在循环载荷作用下金属基复合材料的行为如何。Chawlar(1975a)研究了钨丝增强铜单晶基复合材料中产生的位错组织。如上所述，在块体材料中可用点蚀法研究位错组织，与此不同，TEM 法只能给出极小区域的信息。由于纤维/基体热膨胀系数的失配，在冷却温度范围大于 1000℃时将使基体中的位错分布非常不均匀。已经指出，在纤维/基体界面附近基体中的位错密度上升到很高值，但随着离界面距离增加而下降(见图 4-13 和 4-25)。图中在纤维紧邻有一高位错密度、高硬度的区域(标有 H)，远离纤维有一低位错密度、低硬度的区域(标有 S)。所有疲劳循环的组织观察都在曲线平稳段或低硬度区，即离纤维距离大于 100μm 处进行。在小于此距离时胞状组织一开始就发展得很好，在循环时发现的唯一差别是胞尺寸的减小，从原来的直径约 10μm 到最终的 5—6μm。

在应力达 15MPa 的第一次循环后(得到 8.6×10^{-6}的永久应变)位错组织的观察表明，对着非常明显的亚晶界障碍和不很明显的胞壁障碍的铜基体中有位错堆积。第一次循环后纤维附近的位错分布难以与制造态区分。因此，看来在远离纤维的低硬度区塑性变形开始，而紧邻纤维的高位错区在此阶段相对地保持弹性。原先存在的亚晶界，以及在较小程度上某些胞壁，成为位错运动的障碍。在同一应力幅度下对继续循环所产生位错组织的观察表明，在软的基体区发生更大的塑性变形，随着上面已经指出的障碍增加以及亚晶界附近位错的聚集使亚晶界变厚，导致大量的位错堆积。

Williams 和 Fine(1985a，b，1987)用 TEM 法研究了 SiC 晶须增强铝基体复合材料中出现的组织变化，未经疲劳的试样箔显示出不均匀的位错分布，晶须端部高的起始位错密度促进了疲劳裂纹开始。

· p. 172 ·

热疲劳

上面已经指出，由于陶瓷和金属组分的大的热膨胀系数差，复合材料中的热应力很大。因而即使小的温度变化将产生很大的热应力。大数值的热应力的存在迫使人们去了解在热循环条件下复合材料显微组织的变化和力学性能。特别在热循环时出现组织损伤，各种应用时都必须考虑组织损伤，其中包括温度循环变化。在这里重申，复合材料中的热应力是因纤维和基体的大的热膨胀系数 α 差产生的。必须强调，即使在整个复合材料中的温度变化均匀仍将产生热应力。复合材料中的这些热应力可在从高的制造或退火温度、或固化温度冷却的过程中产生，也可因使用时的温度偏差(疏忽或设计上的)引起。例如涡轮叶片很容易受热疲劳。复合材料中热应力的大小与热应变 $\Delta\alpha\Delta T$ 成正比，此处 $\Delta\alpha$ 为两组分的热膨胀系数差，ΔT 为热循环幅(见 4.3.4 节)。

在 MMCs 中基体的热膨胀系数一般比纤维高得多，因此当纤维增强复合材料在一个温度范围内加热或冷却时可能产生很大的热应力。如果重复发生，则这种现象称为热疲劳，因为循环应力是热起因。热疲劳可能导致脆性基体开裂，例如在聚合物或陶瓷基体中发生。在 MMCs 中韧性的金属基体很可能发生塑性变形(Chawla，1973a，b，1976a，b；

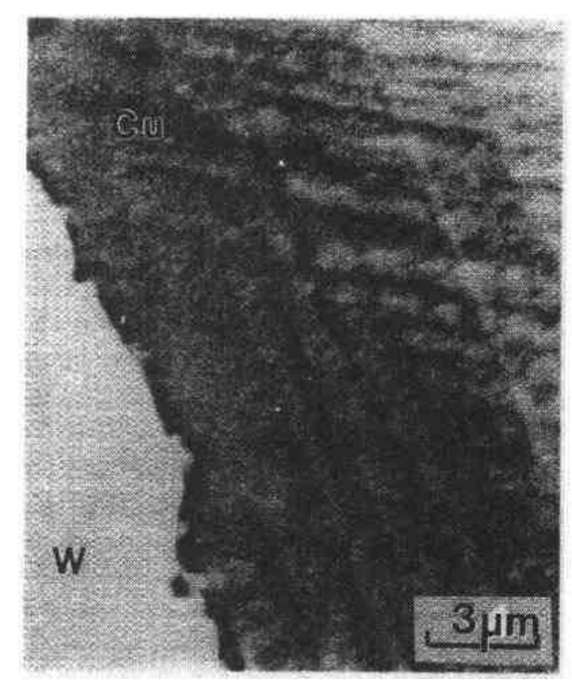
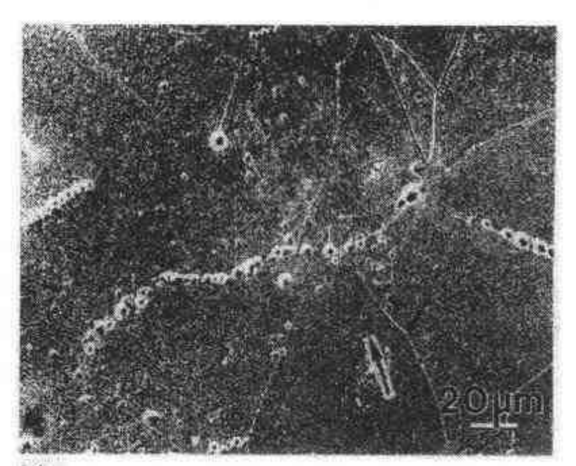
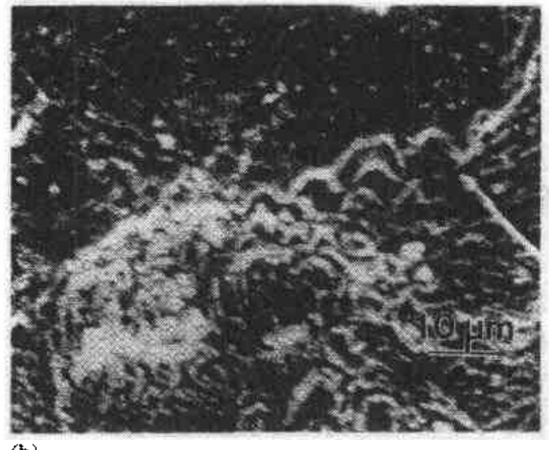


图 4-44　在 SEM 中热循环后 W/Cu 复合材料晶铜基体中的多重滑移。由于塑性变形，抛光的、未经变形的铜基体中有滑移线(Chawla，1973)



(a)



(b)

图 4-45　热循环引起的显微组织变化。(a)W/Cu 复合材料的多晶铜基体中晶界上形成空洞；(b)继续循环时的晶界滑移

Chawla，1974，1976；Garmong，1975；Koss 和 Copley，1971；Kwei 和 Chawla，1992；Li 等，1989；Yoda 等，1978)。图 4-44 和 4-45 中给出了金属基复合材料在热循环时可能出现的显微组织损伤的若干例子。图 4-44 证明，在 SEM 中热循环后钨/铜单晶基体复合材料中形成的滑移线(多重滑移)。由于塑性变形在抛光的未经变形的铜基体中有滑移线。如果是多晶铜基体，循环到高温时在 W/Cu 复合材料铜基体的晶界上生成空洞[图 4-45(a)]，如果循环到很高温度则发生晶界滑移和迁移[图 4-45(b)]。除了基体中生成空洞，复合材料的热疲劳还可引起纤维/基体脱粘。Li 等(1989)发现，当氧化铝纤维增强镁合金基复合材料在室温到 300℃热循环 2500 次后在界面上出现了空洞。

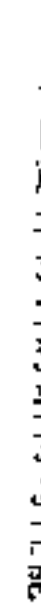
• p. 173 •

一般可以选择具有高屈服强度和大断裂应变(即韧性)的基体材料来减少基体的损伤。对可能发生的纤维/基体脱粘只能靠选择热膨胀性能差别小的纤维和基体加以避免。

4.4.8　蠕变

金属和合金的蠕变行为最好将乘方和指数两种关系式结合起来描述(Meyers 和 Chawla，1984)，蠕变的主要基本方程式为

$$\dot{\varepsilon} = A(\sigma/G)^n \exp(-\Delta Q/kT)$$



式中，$\dot{\epsilon}$ 为应变速率，A 为常数，σ 为施加的应力，G 为剪切模量，ΔQ 为蠕变激活能，k 为玻尔兹曼常量，T 为绝对温度。乘方律解释低到中等应力水平和高温时的行为，指数律一般适用于高应力水平和较低的温度条件。典型的蠕变曲线有三个阶段，第一、第二和第三阶段，如图 4-46 所示。Kelly 和 Tyson(1966)指出，将钨丝加入银中可以降低稳态蠕变速率，如图 4-47。图 4-48 为 Saffil(硅酸铝)短纤维增强铝合金和未增强的铝合金的最小蠕变速率与施加应力的关系(Dlouhy 等，1993)。图中指出，复合材料的蠕变速率低于对比的合金，但复合材料直线的斜率比未增强的合金大得多。很多研究者证明，非连续增强铝的应力指数 n 很高，约为 20，而未增强铝合金的应力指数 n 约为 4(Nieh，1984；Nardone 和 Strife，1987；Morimoto 等，1988；Dragone 和 Nix，1992)。这些复合材料的激活能一般也很高，为 225—400kJ/mol，而在铝中的自扩散激活能约为 150kJ/mol。

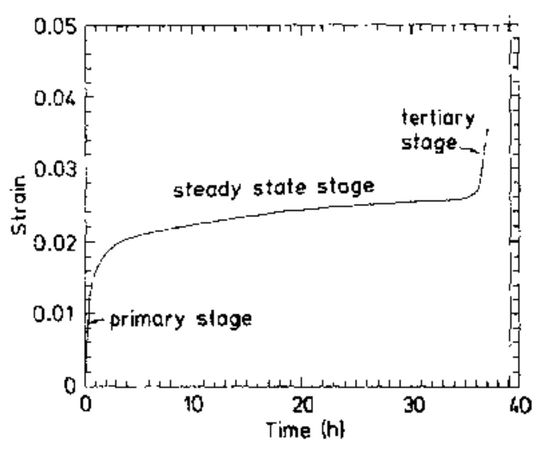


图 4-46 典型的蠕变曲线，表示有第一、第二和第三阶段

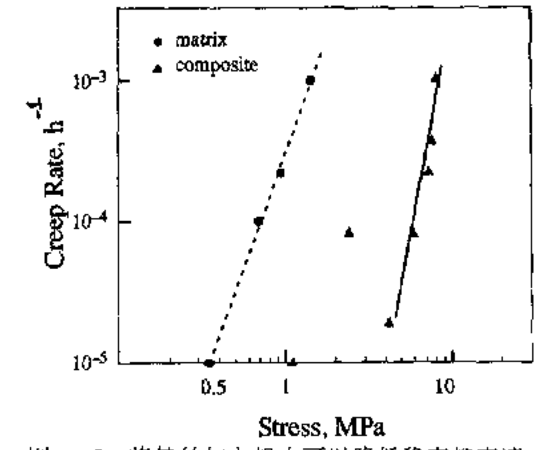


图 4-47 将钨丝加入银中可以降低稳态蠕变速率(Kelly 和 Tyson，1966)

· p. 174 ·

Vasudevan 等人(1991)和 Sadananda 等人(1991)研究了块体 $MoSi_2$ 和 SiC 增强 $MoSi_2$ 在 1100—1400℃温度范围内的压缩蠕变行为。他们发现，复合材料的总蠕变速率低于未增强的 $MoSi_2$。曾对 MMCs 蠕变行为的模拟作了不少尝试，主要的问题在于当金属基体呈显稳态蠕变时，纤维一般仍处在弹性变形阶段。

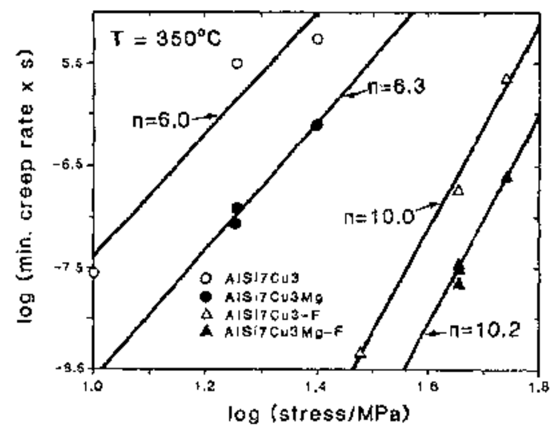


图 4-48 Saffie 短纤维增强铝合金和未增强铝合金的最小蠕变速率与施加应力的关系(Dlouhy 等，1993)。由图可见，复合材料的蠕变速率低于对比合金，但复合材料直线的斜率高于未增强合金

4.4.9 摩擦性能

磨损或摩擦特性是系统性能，而并非材料的性能，即工作磨损机制与接触类型(滚动、滑动等)、工作条件、环境、试验材料的材料特性以及摩擦副材料有关。对于金属基复合材料，硬的陶瓷组分，如碳化硅，比金属基体更抗磨损，软的基体将增强体保持在适当位置并将施加的载荷传给增强体。一般很多非复合材料的常规材料也具有颗粒复合材料的特性，因为在它们的软的金属母体中也可

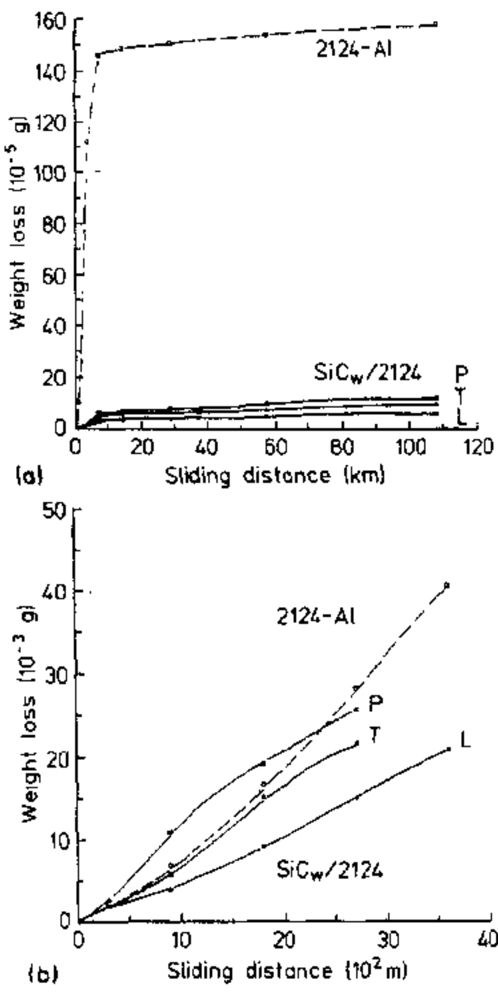


图 4-49 (a)有润滑接触、载荷 168N、转速 2m·s^{-1}时不同方向的碳化硅晶须(20vol%)/铝 2124 复合材料和未增强的铝 2124 的失重与滑动距离的关系曲线;(b)干接触、载荷 52N,转速 1m·s^{-1}时的行为(Pan 等,1992))

能分布着硬而脆的金属间化合物或碳化物(Fine,1991)。

· p. 175 ·

已有很多种耐磨损试验的方法,润滑的滚动和滑动磨损是常用的两种。对滚动接触试验或滚筒一圆筒试验,滚筒由需试验的 MMC 制成,而圆筒用铸铁制成。滑动试验称为滑块-环试验,包括固定的试验滑块(MMC)和转动的钢环。磨损试验在规定的法向载荷和旋转速度下进行,注入的润滑剂喷射到钢环上。试验材料(MMC)的磨损量可用随滑动距离的失重来衡量。与其它性能一样,连续纤维增强复合材料在它们的磨损行为方面也表现出各向异性(Eliezer 等,1979;Greenfield 和 Vignaud,1985)。当纤维平行于磨损表面,但垂直于滑动方向时磨损率很高。陶瓷颗粒(氧化铝、碳化硅、石墨等)增强铝合金与各种摩擦副表面表现出优异的耐磨蚀性能(Pan 等,1990;Hosking 等,1982;Rohatgi 等,1990,1992)。图 4-49(a)为载荷 168N,转速 2m·s^{-1}时不同方向碳化硅晶须(20vol%)/铝 2124 复合材料与未增强的 Al2124 在有润滑接触条件下的失重-滑动距离曲线,图 4-49(b)为无润滑的干接触、载荷 52N、转速 1ms^{-1}时的行为(Pan 等,1992)。磨痕和表面下显微组织的 SEM 和 TEM 分析表明,在无润滑的干滑动条件下由于塑性变形发生粘着磨损,而在有润滑的条件下由于犁和磨的作用发生磨蚀磨损。有意思的是,对于能沉淀硬化的铝基体一颗粒复合材料,基体的时效特性将影响复合材料的磨损性能。Pan 等人(1992)发现了在过时效条件下含有碳化硅颗粒的粉末冶金合金 2124 的磨损速率降低,因为裂纹沿非共格的沉淀相/基体界面扩展比沿 SiC/基体界面扩展容易,这使 SiC 颗粒较少拔出,因为断裂路径由欠时效和峰值时效的 SiC/基体界面变为过时效条件下的晶界,短期的、适当的热处理可以降低 SiC 颗粒拔出的程度,从而减少磨损损伤。

· p. 176 ·

4.5 应　用

为方便起见,将金属基复合材料的应用分为航空和宇航与非航空和宇航两类。在航空

和宇航应用方面，低密度和其它需求的特点，如可设计的热膨胀和热传导性能、高的刚度和强度等等是主要的动力，这里性能是主要的考虑因素，而并非价格。因为连续纤维增强 MMCs 的性能优于颗粒增强复合材料，因此前者常用于航空和宇航领域。在非航空和宇航应用中价格和性能都重要，即要求它们的优化组合。因此可以理解，颗粒增强 MMCs 在非航空和宇航领域的应用正在日益增长。下面将对 MMCs 的各种应用作一简要介绍。

航空和宇航应用

零件重量的降低是航空和宇航领域应用的主要动力。而且必须承认，空间环境并不温和。在空间可能遇到的危险有轨道飞行器碎片、陨星、原子氧等。看来，金属基复合材料能比聚合物基复合材料更好地经受空间环境。在哈勃(Hubble)望远镜中用沥青基连续碳纤维增强铝作为波导杆，因为这种复合材料很轻，具有高的弹性模量 E 和低的热膨胀系数 α。

MMCs 的其它航空和宇航应用包括代替轻、但有毒的铍。例如，在美国的三叉戟导弹中用 SiCp/Al 复合材料取代了铍，碳化硅颗粒/铝复合材料还在飞机的电子设备中取代碳/环氧。

在美国国家航空航天飞机(NASP)计划中许多美国政府机构提供资金建造了或许是世界上第一个专门生产 SCS 类纤维增强钛基复合材料的工厂。NASP 的蒙皮，特别在前沿，将经受非常高的温度。

非航空和宇航应用

MMCs 在汽车领域的重要应用是内燃机活塞顶部(Donomoto 等，1983)，它是将氧化铝短纤维或氧化铝和二氧化硅短纤维加到活塞的顶部。常规的内燃机活塞用 Al-Si 铸造合金制造，其顶部为含镍铸铁。用铝基复合材料代替含镍铸铁使重量减轻、耐磨损性能变好、价格下降。

· p. 177

颗粒金属基复合材料，特别是铝、镁等轻金属基复合材料也在汽车和体育用品中得到应用。在这方面每公斤的价格是应用的动力。如果取直冷(DC)铝锭的价格为 1，则铸造 SiC_p/Al 或 Al_2O_3/Al 复合材料的价格约 1.5，粉末冶金法制造的复合材料为 30—35，共喷法制造的复合材料约为 10。下面指出若干影响价格的因素。生产挤压坯时价格因素仅仅是材料和锯断的费用、坯料一般经挤压以得到锻造合金产品，挤压过程的价格因素为挤压速度、模具费用、模具磨损等。切断、机加工、成形、焊接、表面精加工、运输等是得到最终产品前的其它价格因素。还应列出另外一些因素，其中有重新使用和回收，特别对于铝基复合材料，因为在铝工业中重复使用已非常成功。对于复合材料，重新使用和回收两种术语的应用是经过深思熟虑的。重新使用是指用坏了的产品作为复合材料重新使用，而回收是指个别组分的回收，即将铝和陶瓷颗粒分别回收(Lloyd，1993)。铸造 MMCs 可以重熔并作为复合材料重新使用。虽然在重熔时同样发生颗粒/熔融金属反应等问题，但应该懂得，废料分类、熔体净化和脱气将是 MMCs 中非常复杂的问题。Duralean 公司发展了专门的精炼和脱气方法(Lloyd，1993)。用粉末冶金法制得的 MMCs 也应有废料的重熔，回收也包括重熔，根据 Lloyd(1993)，同时使用氩气和盐类精炼可将碳化硅颗粒从熔体中除去，可以回收 85-90%的铝。

Hoover(1992)提供了一个颗粒增强铝作汽车传动轴的前景良好的大规模应用的例

子。在设计传动轴时必须考虑传动轴变得动力学不稳定的速度，此临界速度(r/min)可用下式表示：

$$N_c = \frac{15\pi}{L^2}\left\{\frac{E}{d}g(R_o^2 - R_i^2)\right\}^{0.5}$$

式中，E 为杨氏模量，L 为轴的长度，g 为重力加速度，d 为密度，R_o 和 R_i 分别为轴的外径和内径。此式表明，在几何参数方面，轴的长度越短、直径越大，则临界速度 N_c 越高；在材料参数方面，比刚度(刚度/密度)越高，N_c 越大。两种常用于轴的材料，钢和铝的比刚度大约相等，因此由这些材料制成的轴具有十分相似的动力学性能。Hoover 分析了用 20vol% 的氧化铝颗粒增强的 6061 铝合金的应用，这种颗粒 MMCs 的比模量约比钢和铝高 40%，测得的临界速度 N_c 超过 6000r/min。但在尺寸相同下，用来增强的铝制成的传动轴的临界速度为 5200r/min。也可以保持临界速度不变而改变传动轴的几何尺寸(增加长度或减小直径)。减小传动轴的尺寸很重要，因为它受到车身底盘下空间的限制。

含有 Nb，Ta 或 Cr 等不连续第二相的铜基复合材料对于要求高导热性能和高强度的应用具有重要意义。有时将这些复合材料称为 Cu-X 复合材料，此处 X 在室温不溶于铜，因此形成第二相。火箭发动机推力室中高热通量的应用是一个具体的例子。Cu-X 系对于制造这类复合材料非常有用，在室温时第二相以枝晶形态出现，用机械加工的方法可将此种第二相转变为纤维状或带状。应该指出，带状结构在高温时热力学上不稳定，因为带状物将随时间和温度发生球化。

• p. 178 •

碳纤维增强铜作为非常好的导热材料可能在航空和宇航上得到应用。对于碳纤维和金属基体来说，所遇到的问题是表面能妨碍熔融金属对碳纤维的润湿。碳纤维的表面能约为 100mJ/m²，而大多数熔融金属的表面能在 1000mJ/m² 左右。当基材(纤维)的表面能高于熔融金属的表面能时发生润湿，因此碳纤维不可能被熔融铜润湿，纤维表面改性和基体改性是解决润湿困难的两种可能途径。

纤维类超导体

铌基超导体是传统的工业用超导体，因为 Nb-Ti 和 Nb_3Sn 是超导材料。必须承认，只有在开发了将超导材料做成在铜基体中的极细的纤维状(Chawla，1987a，p165)、即成为真正的铜基复合材料的工艺后，传统的超导体才能在工业上应用。在复合材料中用纤维状超导材料有两种原因，它们都与超导体的稳定性有关。有绝对必要将磁力线锁住，因为任何一种原因(磁热、机械的)引起的磁力线的跳跃将导致超导体的猝灭。将超导体材料分成极细(直径在 μm 量级)纤维状的小的容积单元是有益的，因为这样使材料有足够高的热容量以限制温度升高，这称为绝热稳定化。如果具有高的传导性能，正常的材料，如高纯铜，能够减缓磁力线的变化速率，同时作为有效的散热材料，这称为动力学稳定化(Foner 和 Schwarz，1981；Luhman 和 Dew-Hughes，1979；Krauth，1991)。Krauth(1991)指出，用 Nb-Ti 作超导体、磁场垂直于纤维轴、4.2K 时，要求纤维的直径小于 100μm。请注意，有关细直径纤维的要求对高温超导体也成立。如果超导体能用在 77K，则可允许较大的纤维直径，因为在 77K 时的比热比 4.2K 时大。因为极细纤维的载流能力很低，因此在正常的导电基体中，如铜，加入大量的直径很细的超导体纤维。当然，铜基体保证了动力学稳定性。

铌-钛超导体在磁共振成像(MRI)技术中用作医疗诊断。将由 Nb-Ti/Cu 复合材料超

导圆筒形线圈浸于液氦冷冻杜瓦瓶(Dewar)中,液氦的消耗量每小时4mL左右,每次充满Dewar可持续用约3个月。Nb-Ti/Cu超导复合材料也用于高能物理装置中,如粒子加速器。它们也可能用在未来的磁悬浮列车中,现正用于磁悬浮列车的试验机架。Nb_3Sn/Cu超导复合材料用于磁场强度大于12T的磁场中,这样高的磁场出现在热核聚变反应器中,反应器在核电厂的主要成本中占很大比重。

· p. 179 ·

电子级 MMCs

金属基复合材料可以设计得使其具有最佳的热性能和物理性能以满足电子封装系统(例如芯、基片、载流子、壳)的要求。现将作为电子级应用所希望的要求列出如下:

(1)尺寸稳定性。这可由控制复合材料的下列性能达到:

——热膨胀系数。例如,铝的很高的热膨胀系数($24\times10^{-6}K^{-1}$)可添加适量的陶瓷颗粒、如碳化硅或氧化铝(使各向同性),或碳纤维(使各向异性)很容易降低到需要的值。

——高的导热性能,使能有效地从基片导热及将零件上产生的热点均衡。

(2)轻量或低密度,这对航空和宇航应用是重要参数。

(3)表面质量(尽可能光滑)。

MMCs作为电子封装材料的应用应该看成是20世纪最后25年的主要应用,很多MMCs都是为满足这种要求生产的,例如SiC_p/Al,SiC_w/Al,碳纤维(沥青基)/Al等。曾用碳纤维(沥青基)/Al复合材料研制成可控热膨胀的空间构架,即在空间环境中具有精确的尺寸容限的构架。

用扩散粘接法制得的连续硼纤维增强铝复合材料在基片载体的多层架中用作散热片。Lanxide Electronic Components用无压浸渗法制造碳化硅颗粒增强铝,用作高能、高密度电子线路的罩,该材料的比重约为可伐(Kovar)合金的1/3。很多其它公司用不同方法制造这类零件,例如,DWA制造SiC颗粒或碳纤维增强粉末冶金铝合金复合材料,Advanced Composite Materials Corporation制造SiC晶须增强粉末冶金铝合金复合材料,PCast Equipment Corp.用压力浸渍铸造法制造SiC/Al,AlN/Al,C/Al,C/Cu,TiB_2/Al复合材料,系用惰性气体强压液态金属进入纤维预制件中。

4.6 参考文献

Arsenault, R.J., Fisher, R.M. (1983), *Scr. Metall. 17*, 67–71.

Arsenault, R.J., Shi, N. (1986). *Mater. Sci. Eng. 81*, 175–186.

Bonnen, J.J., You, C.P., Allison, J.E., Jones, J.W. (1990), *Proc. Int. Conf. on Fatigue*, pp. 887–892.

Brooksbank, D., Andrews, K.W. (1972), *J. Iron Steel Inst. 4*, 246–255.

Brockenbrough, J.R., Suresh, S. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 325–330.

Champion, A.R., Krueger, W.H., Hartman, H.S., Dhingra, A.K. (1978), in: *Proc. Int. Conf. Composite Materials (ICCM/2)*, New York: TMS-AIME, pp. 883–904.

Chawla, K.K. (1973 a), *Metallography 6*, 155–169.

Chawla, K.K. (1973 b), *Phil. Mag. 28*, 401–413.

Chawla, K.K. (1974). *Microstructural Science, Vol. 2*, New York: Elsevier, p. 115.

Chawla, K.K. (1975 a), *Fibre Sci. Technol. 8*, 49–56.

Chawla, K.K. (1975 b), in: *Grain Boundaries in Engineering Materials*, Proc. 4th Bolton Landing Conf. Baton Rouge, LA.: Claitor's Publ. Div., p. 435.

Chawla, K.K. (1976a), *J. Mater Sci. 11*, 1567–1569.

Chawla, K.K. (1976 b), in: *Proc. Int. Conf. Composite Materials (ICCM/75)*, New York: TMS-AIME, p. 535.

Chawla, K.K. (1976c), *J. Mater. Sci. 11*, 1567–1569.

Chawla, K.K. (1985), *J. Met. 37*, 25–28.

Chawla, K.K. (1987 a), *Composite Materials: Science and Engineering*. New York: Springer.

Chawla, K.K. (1987 b), *Composite Materials: Science and Engineering*. New York: Springer, p. 110.

Chawla, K.K. (1987c), *Composite Materials: Science and Engineering*, New York: Springer, p. 191.

Chawla, K.K., Liaw, P.K. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 2143–2150.

Chawla, K.K., Metzger, M. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 34–39.

Chawla, K.K., Metzger, M. (1978), in: *Advances in Research on Strength and Fracture of Materials*, Vol. 3, New York: Pergamon, p. 1039.

Chawla, K.K., Esmaeili, A.H., Datye, A.K., Vasudevan, A.K. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 1315–1319.

Chou, T.C., Joshi, A., Wadsworth, J. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 796–809.

Christman, T., Suresh, S. (1988 a), *Acta Metall. 36*, 1691–1704.

Christman, T., Suresh, S. (1988 b), *Mater. Sci. Eng. 102A*, 211–216.

Christman, T., Needleman, A., Suresh, S. (1989), *Acta Metall. 37*, 3029–3047.

Cline, H.E., Walter, E.F., Koch, E.F., Osika, L.M. (1971), *Acta Metall. 19*, 405–414.

Cook, A.J., Warner, P.S. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 144*, 189.

Crowe, C.R., Hasson, D.F. (1982), in: *Proc 6th Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon, pp. 859–865.

Das, G. (1990 a), in: *Metal and Ceramic Matrix Composites*, Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Soc., p. 413.

Das, G. (1990 b), *Metall. Trans. 21A*, 1571–1578.

Davidson, D.L. (1989), *Eng. Fract. Mech. 33*, 965–977.

DiCarlo, J.A. (1983), in: *Mechanical Behavior of Metal Matrix Composites*. New York: TMS-AIME, p. 1.

Dhingra, A.K. (1980), *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A294*, 559–564.

Dickson, R.F., Jones, C.J., Harris, B., Leach, D.C., Moore, D.R. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 60–70.

Dlouhy, A., Merk, N., Eggeler, G. (1993), unpublished work.

Donomoto, T., Miura, N., Funatani, K., Miyake, N. (1983), *SAE Tech. Paper* No. 83052, Detroit, MI.

Dragone, T.L., Nix, W.D. (1992), *Acta Metall. Met. 40*, 2781.

Dunand, D.C., Mortensen, A. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 144*, 179.

Dutta, I., Bourell, D.L. (1989), *Mater. Sci Eng. A112*, 67–77.

Dutta, I., Allen, S.M., Hafley, J.L. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 2553.

Eliezer, Z., Khanna, V.D., Amateau, M.F. (1979), *Wear 53*, 387–389.

Esmaeili, A.H., Chawla, K.K., Datye, A.K., Vasudevan, A.K., Mei, Q., (1991), in: *Proc. Int. Conf. on Composite Materials VIII*.

Fine, M.E. (1991), in: *Advances in Engineering Tribology*. Soc. of Tribologists and Lubrication Engineers, pp. 151–162.

Foner, S., Schwarz, B.B. (Eds.) (1981), *Superconducting Materials Science*. New York: Plenum.

Friend, C.M., Luxton, S.D. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 3173.

Friend, C.M. (1989), *Mater. Sci. Technol. 5*, 1–7.

Fu, J.-J., Schmerling, M., Marcus, H.L. (1986), in: *Composite Materials: Fatigue and Fracture, ASTM STP 907*. Philadelphia: Am. Soc. for Testing Mater. p. 51.

Garmong, G. (1975), *Metall. Trans. 6A*, 1179.

Girot, F., Quenisset, J.M., Naslain, R. (1987), *Rev. Compos. Sci. Technol. 30*, 155–184.

Greenfield, I.G., Vignaud, R.R. (1985), in: *Advances in Composites: Proc.* Metals Park, ASM, OH: pp. 213–221.

Hahn, H.T., Kim, R.Y. (1976), *J. Composite Mater. 10*, 156.

Hancock, J.R., (1974), in: *Composite Materials: Fracture and Fatigue, Vol. 5*. New York: Academic, p. 371.

Hasson, D.F., Crowe, C.R. (1985), in: *Strength of Metals and Alloys*. Oxford Pergamon, pp. 1515–1520.

Highsmith, A.T., Reifsnider, K.L. (1982), in: *Damage*

in Composite Materials, ASTM STP 775, Philadelphia: Am. Soc. for Testing Mater., p. 103.
Hill, R.G.R.P., Nelson, R.P., Hellerich, C.L. (1969), in: *Proc. 16th Refractory Working Group Meeting*, Oct., Seattle, WA.
Hillmann, H. (1981), in: *Superconductor Materials Science*: Foner, S., Schwarz, B.B. (Eds.). New York: Plenum, p. 275.
Hillmann, H., Rudinger, K., Heisterkamp, F., Wagner, K.P., Hulka, K., Sibum, H. (1989), *J. Miner Met. Mater. Soc., Oct.* 20–22.
Hoover, W. (1992), *Mater. Eng.*, 30–32.
Hosking, F.M., Portillo, S.V., Wunderlin, R., Mehrabian, R. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 477–498.
Hull, A. W., Burger, E. E. (1934), *Physics 5*, 384–405.
Isaacs, J.A., Taricco, F., Michaud, V.J., Mortensen, A. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 2855–2862.
Jin, S. (March, 1991). *J. Miner. Met. Mater. Soc. 43*, 7–12.
Johnson, W.S. (1982), in: *Damage in Composite Materials, ASTM STP 775*, Philadelphia: Am. Soc. for Testing Mater., p. 83.
Johnson, W.S. (1989), in: *Metal Matrix Composites. Testing, Analysis and Failure Modes, ASTM STP 1032*: Johnson, W.S. (Ed.). Philadelphia: Am. Soc. for Testing Mater. p. 194.
Katzman, H.A. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 144–148.
Kelly A, Lilholt, H. (1969), *Phil. Mag.*, 311–328.
Kelly, A., Tyson, W.R. (1966), *J. Mech. Phys. Solids 14*, 177.
Kerner, E.G. (1956), *Proc. Phys. Soc. 69*, 808–813.
Kim, C.T., Lee, J.K., Plichta, M.R. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 673
Krishnamurthy, S. (1990), in: *Interfaces in Metal-Ceramics Composites*. Warrendale, PA. The Mineral, Metals and Materials Soc., p. 75.
Koss, D.A., Copley, S.M. (1971), *Metall. Trans. 2*, 1557–1560.
Krauth, H. (1991), in: *Superconducting Technology*, Fossheim, K. (Ed.). Singapore: World Scientific, p. 149.
Kumai, S., Knott, J.F. (1991), *Mater. Sci. Eng. A146*, 317–326.
Kumai, S., King, J.E., Knott, J.F. (1990), *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 13*, 511–524.
Kwei, L., Chawla, K.K. (1992), *J. Mater. Sci 27*, 1101–1106.
Lagace, H., Lloyd, D.J. (1989), *Can. Met. Quarterly 28*, 145–152.
Levi, C.G., Abbaschian, G.J., Mehrabian, R. (1978), *Met. Trans. 9A*, 696.
Lewis, D. (1991), in: *Metal Matrix Composites; Processing and Interfaces*. San Diego: Academic, p. 121.
Li, C.-S., Chawla, K.K., Rigsbee, J.M., Pfeifer, M. (1989), in: *Cast Metal Composites*. Materials Park, OH. ASM Int., p. 301.
Liaw, P.K., Ijiri, Y., Taszarek, B.J., Frohlich, S., Gungor, M.N. (1988), *Metall. Trans. 19A*, 2215–2224.
Livingston, J.D. (1962), *Acta Metall. 10*, 229.
Lloyd, D.J. (1992), in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Aluminum Alloys*, June 22–26, 1992, Trondheim, Norway.
Lloyd, D.J. (1994), *Int. Mater. Rev.*, to be published.
Logsdon, W.A. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 529–538.
Logsdon, W.A., Liaw, P.K. (1986), *Eng. Fract. Mech. 24*, 737–751.
Lorimer, G.W. (1978), *Precipitation Processes in Solids*. Warrendale, PA. Metallurgical Society, p. 88.
Lorreto, M.H., Konitzer, D.G. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 1579–1587.
Luhman, T., Dew-Hughes, D. (Eds.) (1991), *Metallurgy of Superconducting Materials*. New York: Academic.
Mahon, G.J., Howe, J.M., Vasudevan, A.K. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 1503–1512.
Majidi, A.P., Chou, T.W. (1987), *Proc. ICCM VI*, Vol. 2, pp. 422–430.
McDanels, D.L. (1985), *Metall. Trans. 16A*, 1105–1115.
McDanels, D.L., Signorelli, R.A. (1976), *NASA TN D 8204*.
McGuire, M.A., Harris, B. (1974), *J. Phys. D. Appl. Phys. 7*, 1788–1802.
McKimpson, M.G., Scott, T.E. (1989), *Mater. Sci. Eng. A107*, 93–106.
Meyers, M.A., Chawla, K.K. (1984), *Mechanical Metallurgy: Principles and Applications*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
Mitra, R., Chiou, W.A., Weertman, J.R., Fine, M.E., Aikin, R.M. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 2689–2694.
Morimoto, T., Yamaoka, T., Lilholt, H., Taya, M. (1988), *J. Eng. Mater. Technol. 110*, 71.
Mueller, L.R., Gregory, M. (1990), Paper presented at I Annual Metals and Metals Processing Conf. of SAMPE Aug., Cherry Hill. NJ.
Nardone, V.C., Strife, J.R., *Metall. Trans. 18A*, 109–114.
Nieh, T.G. (1984), *Metall. Trans. 15A*, 139–146.
Nieh, T.G., Karlak, R.F. (1984), *Scripta Metall. 18*, 25.
Nourbakhsh, S., Liang, R.L., Margolin, H. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 213–228
Nutt, S.R., Carpenter, R.W. (1990), *Mater. Sci. Eng 76*, 169–177.
Pan, Y.M., Cheng, H.S., Fine, M.E. (1990), in: *Fundamental Relationship between Microstructure and Mechanical Properties of Metal Matrix Composites*. Warrendale, PA: The Mineral, Metals and Materials Soc., p. 637–653.
O'Brien, T.K., Reifsnider, K.L. (1981), *J. Composite Mater. 15*, 55.
Ogin, S.L., Smith, P.A., Beaumont, P.W.R. (1985), *Compos. Sci. Technol 22*, 23–31.
Pan, Y.M., Fine, M.E., Cheng, H.S. (1992), *Tribol. Trans. 35*, 482–490.
Papazian, J.M. (1988), *Metall. Trans. 19A*, 2945–2953.
Paris, P.C., Erdogan, F. (1963), *J. Basic Eng. (Trans ASME, Ser. D) 85*, 528–534.
Pfeifer, M., Rigsbee, J.M., Chawla, K.K. (1990), *J Mater. Sci. 25*, 1563–1567.

Poritsky, H. (1934), *Physics 5*, 406–411.
Porter, D.A., Easterling, K.E. (1981), *Phase Transformation in Metals and Alloys*. New York: Van Nostrand Reinhold, p. 308.
Premkumar, M.K., Hunt, W.H., Sawtell, R.R. (1992), *J. Miner. Met. Mater. Soc. July* 24–28.
Prewo, K.W. (1977), United Technologies Res. Center. Rep. R77-912245-3.
Rack, H.J. (1987), in: *Proc. 6th Int. Conf. on Composite Materials* New York: Elsevier, p. 382.
Reed, R.P., Mikesell, R.P., Clark, A.F (1977), *Adv. Cryog. Eng. 22*, 463.
Rohatgi, P.K., Blau, P.J., Yust, C.S. (Eds.) (1990), *Tribology of Composite Materials*. Materials Park, OH: ASM International.
Rohatgi, P.K., Ray, S., Liu, Y (1992), *Int. Mater. Rev. 37*, 129.
Sadananda, K., Jones, H., Feng, C.R., Petrovic, J.J., Vasudevan, A.K. (1991), in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* Westerville, OH: Am. Ceram. Soc.
Sandhage, K.H., Riley, Jr., G.N., Carter, W.L. (1991), *J. Miner. Met. Mater. Soc. March*, 21-25.
Schapery, R.A. (1968) *J. Compos. Mater. 2*, 380–404.
Schulyer, D.R., Sohi, Mahapatra, R. (1990), in: *Interfaces in Metal-Ceramics Composites*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Soc., p. 5.
Shang, J.K., Yu, *W.*, Ritchie, R.O. (1988), *Mater. Sci. Eng. A102*, 181–192.
Sharp, G.R., Loftin, T.A. (1992), Personal communication from DWA Speciality Composites Co , CA.
Singh, R.K., Narayan, J. (1991), *J. Miner. Met. Mater. Soc., March*, 13–20.
Stoloff, N.S., in: *Advances in Composite Materials*. London: Applied Sci. Publ., p. 247.
Sun, C.T., Prewo, K.M. (1977), *J Compos. Mater. 11*, 164.
Suresh, S., Brockenbrough, J.R. (1993), in: *Metal Matrix Composites*, Suresh, S., Needleman, A., Mortensen, A. (Eds.) Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann.
Suresh, S., Chawla, K.K. (1993), in: *Fundamentals of Metal Matrix Composites*: Suresh, A., Needleman, A., Mortensen, A. (Eds.). Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann.
Suresh, S., Christman, T., Sugimura, Y. (1989), *Scr Metall. 23*, 1599–1602.
Talreja, R. (1985), *Fatigue of Composite Materials*, Lyngby: Technical Univ. of Denmark.
Turner, P.S. (1946), *J. Res. Natl. Bur. Stand. 37*, 239–250.
Vaidya, R.U., Chawla, K.K. (1991), in: *Developments in Metal and Ceramic Matrix Composites*: Upadhya, K. (Ed.). Warrendale, PA: The Minerals, Metals, and Materials Society, pp. 253–272.
Vasudevan, A.K., Doherty, R.D. (Eds.) (1989), *Aluminum Alloys-Contemporary Research Applications*. Boston. Academic.
Vasudevan, A.K., Petrovic, J.J. (Eds.) (1992), *High Temperature Structural Silicides*, Amsterdam: North-Holland.
Vasudevan, A.K., Petrovic, J.J., Sadananda, K. (1991), in: *Metal Matrix Composites-Processing, Microstructure and Properties*. Roskilde, Denmark; Risø Natl. Lab., p. 707–712.
Vogelsang, M., Arsenault, R.J., Fisher, R.M. (1986), *Metall. Trans., 17A*, 379-389.
Wang, L., Arsenault, R.J. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 3013–3021.
Wang, N., Wang, Z., Weatherly, G.C. (1992), *Metall. Trans., 23A*, 1423–1430.
Warren, R., Andersson, C.-H. (1984). *Composites 15*, 101–111.
Williams, D.R., Fine. M.E. (1987), *Proc. 6th Int. Conf. on Composite Materials*. Vol. 2. London: Elsevier, pp. 113–118.
Williams, D.R., Fine, M.E. (1985), *Proc. 5th Int. Conf. Composite Materials.*, pp. 275–290.
Williams, D.R., Fine, M.E. (1985), in: *Proc. 5th Int. Conf. Composite Materials (ICCM/V)*, Warrendale, PA: TMS-AIME, p. 639.
Willis, T.C. (1988), *Met. Mater., Aug.*, 485.
Yoda, S., Kurihara, N., Wakashima, K., Umekawa, S. (1978), *Metall. Trans. 9A*, 1229–1236.
Zweben, C. (1992), *J. Miner. Met. Mater. Soc., July*, 15–23.

一般阅读资料

Arsenault, R.J., Everett, R. (Eds.) (1990), *Metal Matrix Composites*, Orlando, FL: Academic.
Chawla, K.K. (1987), *Composite Materials: Science and Engineering*. New York: Springer.
Suresh, S., Mortensen, A., Needleman, A. (Eds.) (1993), *Fundamentals of Metal Matrix Composites*. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann.
Taya, M., Arsenault, R.J. (1989), *Metal Matrix Composites*. Oxford: Pergamon.

5　陶瓷基复合材料

G. Fantozzi and C. Olagnon

Groupe d'Etudes de Métallurgie et de Physique de Materiaux, INSA, Lyon, Villeurbanne, France

(朱新运　译)

目　录

符号与缩语表

a	裂纹长度
Δa	裂纹增量
B	与非线性微开裂或转变区有关的应力-应变曲线斜率
d	颗粒直径
D	桥联区尺寸
e^T	与相变有关的非强制膨胀应变
E	杨氏模量
f	裂纹密度
G	剪切模量
G	应变能释放速率
h	形成区宽度
K	应力强度系数
K_c	断裂韧性
ΔK	韧化
l	纤维或晶须长度
L	标距长度
m_f	纤维的韦布尔模量
M_s	相变温度
N,n	循环数
P	压力
q	断裂纤维分数
r,R	颗粒或晶须半径
R	长度对直径比(长径比)
R	裂纹生长抗力

s	裂纹间距
ΔS	熵变量
T	温度
T	峰值应力
u_c	桥联区的最大裂纹开度
U	残余能密度
V	体积分数
α	热膨胀系数
β	剪切速率与致密化速率之比
γ_s	表面能
ε_0	基体微裂纹化产生的变形
ε_u	断裂变形
ε_{ij}^T	无应力应变
θ	与微裂纹化有关的膨胀应力
μ	摩擦系数
ν	泊松比
$\Delta\rho$	确定的致密化的时间
σ	应力
σ_t^1	热应力引发的常态残余压缩
σ_{fl}	疲劳极限
$< \sigma_{f,u} >$	平均纤维强度
τ	与基体致密化有关的时间常数
τ_i	纤维基体界面剪切应力
C-ZrO_2	立方相 ZrO_2
CTE	热膨胀系数
CVD	化学气相沉积
CVI	化学气相渗透
FGM	功能梯度材料
HIP	热等静压
HP	热压成形
m-ZrO_2	单斜相 ZrO_2
PS	无压烧结成形
PSZ	部分稳定 ZrO_2
SEM	扫描电子显微镜
TEM	透射电子显微镜
t-ZrO_2	四方相 ZrO_2
ZDC	ZrO_2 弥散陶瓷
ZTA	ZrO_2 增韧氧化铝
ZTC	ZrO_2 增韧陶瓷

5.1 增强机理

制作陶瓷基复合材料的主要目的是增加韧性。为此目的，可以用两种类型的材料增强(Frantozzi，1988)：

—颗粒，实现(有或无)相变；

——纤维或晶须。

几种力学已经根据下列行为作了识别、分析和分类，即：

——相变；

——微裂化；

——裂纹偏移；

——裂纹桥联；

—纤维增强。

在采用颗粒或晶须增强情况下，第二相通过引入两个不同的应力场，以引发基体的扰动。冷却初期，由于加工关系，热膨胀系数失配，在颗粒与界面诱发一个流体静力，它与可以忽略任何塑性流动条件下的温度与周围温度之间的温度差成比例(Selsing，1961)。颗粒受到压力 P 的作用，而基体受到沿半径的正切应力，$-PR^3/x^3$ 及 PR^3/x^3 的作用，R 为颗粒半径，x 为颗粒某一点至颗粒中心的距离。压力等于

$$P=\frac{\Delta\alpha\Delta T}{\dfrac{1+\nu_1}{2E_1}+\dfrac{1-2\nu_2}{E_2}} \tag{5-1}$$

式中，$\Delta\alpha=(\alpha_1-\alpha_2)$，即热膨胀系数失配，$\Delta T$ 为塑性可忽略的冷却范围，ν_1，ν_2 为基体与颗粒的泊松比。

第二应力场，由于远程外加应力的作用，造成颗粒与基体间的杨氏模量的失配所致(Goodier，1933)。此外，出现多轴应力。这些应力场的存在，对这种填充物的周围裂纹的行为，以及主要地控制交互作用方面起着重要的作用。当裂纹接近由颗粒引起的应力场时，裂纹可能受到不同的应力强度因素的作用(Khannd，1977)，从而将在垂直于压缩应力方向扩展。

5.1.1 相变增韧

陶瓷经受应力诱发转变，其强度与韧性可以得到提高。含有四方相向单斜相变的 ZrO_2 颗粒陶瓷的情况，是最引人注目的(Garvie 等，1975)。实际上，ZrO_2 存在三种结晶形态：2700—2350℃立方型(c)，2350—1170℃四方型(t)，以及低于 1170℃的单斜型(m)。由四方型向单斜型转变，相应发生大的异常膨胀，伴随约 3%体积的增加。对纯 ZrO_2，这种转变，会导致材料扭曲，使它不能在纯的状态下使用。立方型 ZrO_2，可以通过加入 CaO，MgO，Y_2O_3，CeO 等得到稳定。ZrO_2-Y_2O_3 相图如图 5-1(Scott，1975)所示。随着 Y_2O_3 含量的增加，可以观察到 t→m 相变温度的降低，从而有可能在室温下获得亚稳的四方固溶体。马氏体 t→m 相变时，产生的体积变化与剪切应变抑制着裂纹继续扩展，从而导致陶

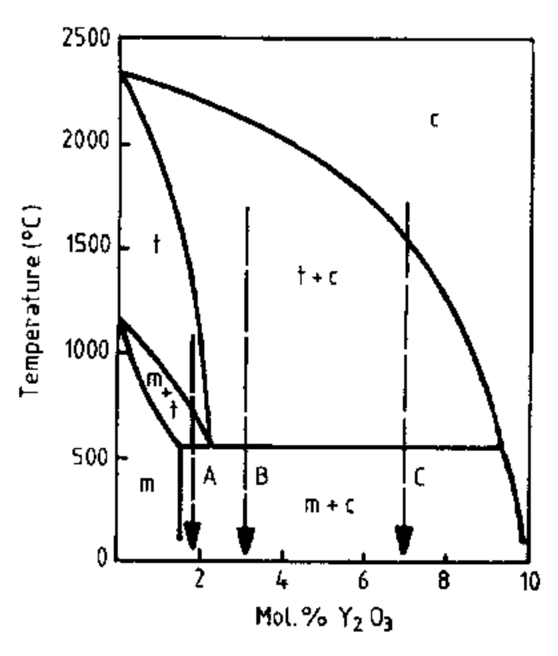


图 5-1　ZrO_2-Y_2O_3 系统相图(据 Scott,1975)

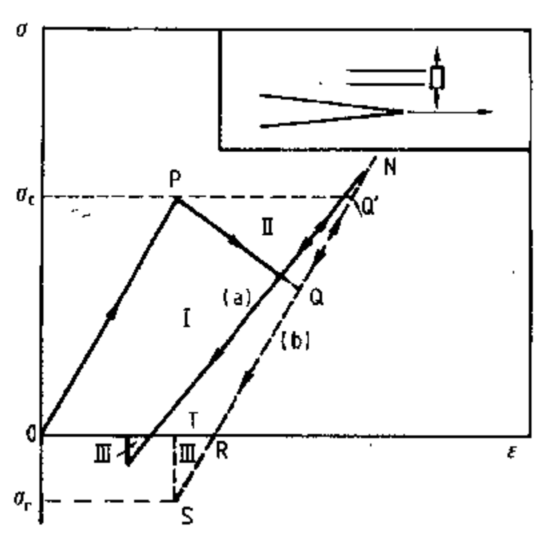


图 5-2　物体在设定的超临界状态下,经受(a)微裂纹化,或(b)相变后,近裂纹尖端单元的非线性应力-应变曲线(膨胀部分)。注意:微裂化后的模量(B1)比开始的模量(B)小。面积Ⅰ=OPQ'R,面积Ⅱ=PQ'Q,面积Ⅲ=RST[根据 Evans(1984b);Budiansky 等(1983)]

瓷抵抗裂纹扩展能力的提高。已有各种各样的建议,用来描绘变形增韧的机理:如热力学近似法与应力强度近似法,它们之间存在着某种等效性。Evans 及 Cannon(1986)对发展模型作出了评述。有关相变增韧更详细的介绍,可参阅本丛书的第 11 卷中的第 7 及第 8 章(Becher 和 Rose)。

• p. 188 •

5.1.1.1　*应力强度近似法*

近裂纹末端的应力,受到包括剪切与膨胀应变的相变影响而减小。其变化值,可以从图 5-2 的曲线中得到。载荷 OP,在达到转变四方颗粒的临界应力 σ_c 之前,仍是塑性变形。变形时(PQ),发生某些卸载作用,因为在远程裂纹尾区,材料处在残余压缩应力 σ_r 的作用下。一旦变形发生,荷载与卸载将沿着 NR 与 OP 相同的斜率变化。在无应力条件下,变形材料的应变为 $Ve^T(R)$,式中 e^T 为非强制变形应变,V 为变形颗粒的体积分数。远程尾区,受着残余压缩应力 $\sigma_T(S)$的作用。应力的下降与不可逆变形应变 Ve^1 的大小有关。在近裂纹尖端处,应力可以通过比外加应力强度系数 K^a(图 5-2)低的局部应力强度系数 K^1 来描述:变形作用,起到了保护裂纹尖端免受来自外加载荷的影响。

$$\sigma_{ij} = \frac{K^1}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \tag{5-2}$$

• p. 189 •

在变形区外,应力取决于 K^a。相变导致应力强度系数改变为

$$\Delta K = K^1 - K^a < 0 \tag{5-3}$$

当 K^1 等于变形材料的断裂韧性 K_c^1 时,出现裂纹生长。所测得韧性,就是外加应力强度系数的临界值 K_c^a

$$K_c^{t} = K_c^{0} + \Delta K_c \tag{5-4}$$

式中，ΔK_c 是与临界条件相当的一ΔK 值。为了确定 ΔK_c，可以只考虑纯膨胀变形的影响，而忽略由相变诱发的剪切应力，ΔK_c 值取决于变形区形状。

在裂纹尖端，应力强度系数变化是整个变形区的积分

$$\Delta K = \iint_{\omega} \mathrm{d}K^{1} \tag{5-5}$$

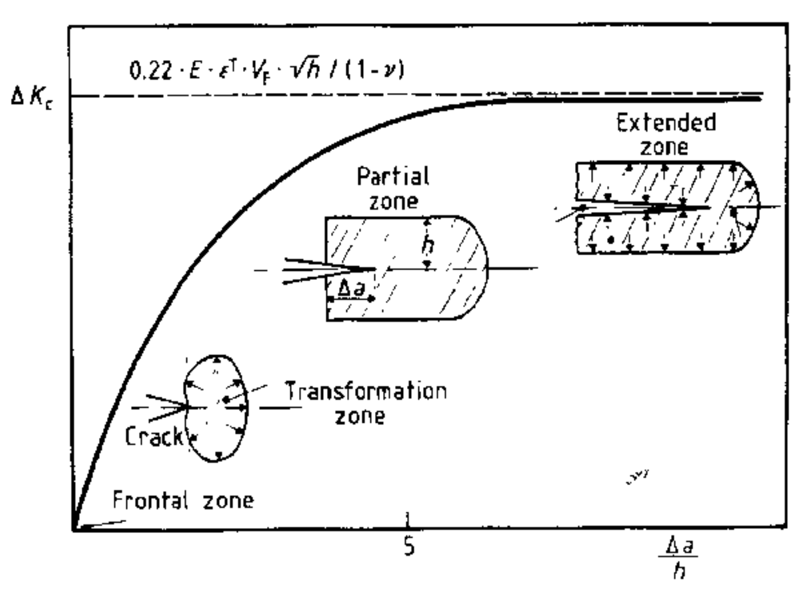


图 5-3　抗裂纹曲线与变形区伸展关系[引自 Eans(1984)]

对角度小于 π/3 的区域，$\mathrm{d}K^{1}$ 为正值，对 $\theta>\pi/3$ 的区域，$\mathrm{d}K^{1}$ 为负。因此，对由条件 $\sigma=\sigma_c$ 所确定的前区(图 5-2)，其净效应为 0，不发生增韧，($\Delta K=0$)。对延伸区(图 5-3)ΔK 的计算，可用重积分与确定变形区半高 h 来得到。在裂纹尖端，如在塑性变形区情况下，变形区的大小与外加应力强度系数 K 以及临界应力 σ_c 有关(Evans，1984a)

$$h = \frac{\sqrt{3}\,(1+\nu)^2}{12\pi}\left(\frac{K}{\sigma_c}\right)^2 \tag{5-6}$$

对膨胀与超临界转变(所有颗粒都在区域内转变)，增韧作用由(Evans 及 Cannon，1986)下式给出：

$$\Delta K_c = \frac{0.22EVe^{T}\sqrt{h}}{1-\nu} \tag{5-7}$$

对其它条件，除增韧常数 0.22 作修正外，结果是类似的。

ΔK 水平线对两个区域是不同的，反映出 R 曲线的影响(Marshall 等，1983)。ΔK 随下式 Δa 的增加而增大(Evans，1984a)(图 5-3)

$$\Delta K = \frac{0.44}{\pi(1-\nu)}Ee^{T}V\sqrt{h}\tan^{-1}\left(\frac{\Delta a}{h}\right) \tag{5-8}$$

· p. 190 ·

同时逐渐地趋于式(5-7)给出的极限，将由式(5-6)得出的 h，代入式(5-7)，得

$$\Delta K = AEVe^{T}K_c/\sigma_c \tag{5-9}$$

式中，E 为杨氏模量，A 为一常数，上式只在为了引发转变而考虑外加拉伸应力时才使用。

然而，嵌在受不同热收缩的基体的球形颗粒，承受着残余应力 σ_R(Becher，1986)

$$\sigma_R = P[1 + 3V/\{(4\pi)^{1/3} - 3(V)^{1/3}\}^3] \tag{5-10}$$

以及由式(5-1)给出的 P。

当 $\alpha_2 > \alpha_1$，σ_R 即拉伸应力，有助于变形。因此，要求引发 t→m 相变的外加应力，受 σ_R 制约

$$\sigma_a \geqslant \sigma_c^e = \sigma_c - \sigma_R \tag{5-11}$$

σ_c^e 为有效临界变形应力，应取代式(5-9)中的 σ_c，σ_c 由下式给出：

$$\Delta G_{t\to m} = \sigma_c e^T \tag{5-12}$$

式中，$\Delta G_{t\to m}$，即颗粒发生 t→m 相变时，单位体积的自由能变量。对于球形颗粒，σ_R 并非颗粒粒径的函数，但对多面体颗粒，显示边界与角落处的应力集中，σ_R 则随多面体颗粒径增大而增大。当 $\sigma_R \geqslant \sigma_c$ 时，发生自发转变。因此，多面体颗粒具有粒径效应。

5.1.1.2 相变增韧的趋向

从有关断裂韧性，应力诱发相变的上述分析中，可以认为韧化量随变形区尺寸的增大，或随临界应力 σ_c 的减小而增大。因而，相变增韧的趋向，与临界应力的取向密切相关。

温度与溶质含量的影响

临界应力 σ_c，取决于由式(5-12)给出的 t→m 相变的成核条件。从热力学考虑，$\Delta G_{t\to m}$，可表达为(Anderson 与 Gupta，1981；Becher 与 Rose，本丛书第 11 卷第 8 章)

$$\Delta G_{t\to m} = (T - M_s)\Delta S \tag{5-13}$$

T 为测试温度，M_s 为在没有任何附加能量条件下，四方相颗粒的相变温度；ΔS 为 M 与 t 两相间单位体积的熵变差。从式(5-12)，(5-9)与(5-11)可以看到，ΔK_c 正比于$(\Delta G_{t\to m})^{-1}$，且韧性随 T 的降低而增大趋向 M_s，直到 $T \approx M_s$ 时达到最大值(σ_c 为最小，区域高 h 为最大)。在 $T < M_s$ 条件下，发生自发转变，导致韧性损失。韧性随温度下降而增加，直到四方相颗粒转变为单斜相．温度 M_s 受颗粒中溶质含量的控制，溶质降低了自由的转变温度 M_s。

• p. 191 •

颗粒尺寸的影响

颗粒尺寸的变化，也影响着 M_s(Lange，1982；Garvie 和 Swain，1985)。在测试温度下，对较临界尺寸 d_c 小的颗粒，临界应力是大的，而 h 和韧性是小的。随着颗粒尺寸的增大，临界应力下降(M_s 增大)，韧性增大，最大韧性出现在所有颗粒尺寸正好低于 d_c 时($M_s \approx T$)。对较大的颗粒尺寸($M_s > T$)，相变为自发，而且有效的四方相颗粒的量，由于应力诱发相变而降低。增加四方相颗粒的量，也增加韧性，但降低了临界尺寸。这种效应，可能由颗粒间的相互作用，导致自催化成核而引起；或者从 ZrO_2 含量的增加，导致弹性模量的降低而引起。颗粒的外形，在成核转变中起着重要作用，多角形颗粒显示较大的 M_s 温度，有更高的韧性。

在此基础上，可以假定增大 h 会导致韧性的改进，但有一 ΔK_c 降低的上限，如果 σ_c 下降，使发生应力诱发相变波及整个试样，则变形区已不再受约束，裂纹闭合力缩小。因此，一个最佳韧性，将会出现在大的 h 的条件下，但对试样的尺寸关系不大。

5.1.2 微裂纹化

本节分析的基本观点是：假如材料受载时由于颗粒周围存在应力场，诱发了微裂纹产生，则微裂纹化可以吸收弹性变形能，并因此使断裂能提高。本分析引入了这样的假设，镶嵌在无限基体中的颗粒，界面没有键合。虽然(5-1)式显示出应力值与颗粒尺寸无关，但试验已观察到裂纹仅发生在比临界尺寸大的颗粒周围。这表明：储存于基体内的弹性能（由于热收缩不匹配）以及颗粒必须大于生成裂纹所需的表面能。这个临界尺寸由下式给出(Davidge 与 Greene，1968)：

$$r_c = \frac{8\gamma_s}{P^2\left[\frac{1+\nu_1}{E_1} + 2\frac{1-2\nu_2}{E_2}\right]} \tag{5-14}$$

式中，γ_s 为基体表面能。因此，当颗粒的尺寸大于临界尺寸 r_c 时，便发生微裂纹化，导致材料的强度下降。但是，如果颗粒尺寸较 r_c 小，则微裂纹化需要通过由外部载荷提供的附加应力来诱发。对有效的增强，微裂纹化必须限定在裂纹尖端前的所谓的“形成区”(process zone)内发生。当裂纹进一步扩展，则形成区尾段将围绕裂纹扩展，并使裂纹张开，导致抗裂纹生长能力随裂纹长度而增加。因此，一个与转变韧化类似的分析已被采纳(Evans 与 Faher，1983)。R 曲线的扩展，预测到裂纹延伸的非线性形成区的存在。并藉助微裂纹化(图 5-2)非线性应力-应变曲线来评价。假设在大的应变作用下，存在一个相当于应力-应变曲线线性区的微裂纹化的饱和作用。从而，前段与尾段形成区两者的计算，可以藉助应力强度方法来评价。

• p. 192 •

5.1.2.1 前形成区

当形成区包含裂纹的前端，每个单元只受连续载荷的作用，则能量（积分 J）不受干扰，从而微裂纹化后亦未改变。因此，因模量变化产生的裂纹屏蔽作用可以写成：

$$\frac{K_1^2(1-\nu_1^2)}{E_1} = \frac{K_a^2(1-\nu^2)}{E} \tag{5-15}$$

式中，K_a 与外加应力场有关的应力强度，E 为无裂纹材料的弹性模量，E_1 为有微裂纹材料的弹性模量，ν,ν_1 为相应的泊松比。从而，K 减小是预料到的。但是这个减小是有限的，因为微裂纹区的韧性 K_c^m 在减小。微裂纹体的韧性，可以通过类似的假设：裂纹扩展经过一个多孔体的情况下可近似地计算为

$$K_c^m = K_c(1-f) \tag{5-16}$$

式中，f 微裂纹密度。所测量的韧性随之减少为

$$K_c^m = \sqrt{\frac{E}{E_1}}(1-f)K_c \tag{5-17}$$

E_1/E 只是裂纹存在的体积分数的函数，由下式给出：

$$\frac{E_1}{E} = 1 - 16\frac{(1-\nu_1^2)(10-3\nu_1)f}{45(2-\nu_1)} \tag{5-18a}$$

$$\nu_1 = \nu\left[1 - \frac{16}{9}f\right] \tag{5-18b}$$

最后，K_c^{∞}/K_c 比只与微裂纹体积分数有关。由前形成区计算得到的增韧作用不太大，显示出对整个韧性的影响很小。事实上，从裂纹屏蔽作用得到的韧性提高，全被形成区产生的损伤抵消了。

5.1.2.2　*形成区尾段*

裂纹扩展时，形成区尾段便构成了对裂纹屏蔽的附加影响，因为在尾段的单元中，经受了非线性应力-应变曲线的卸载作用。对均匀体积 h 的充分发展的尾段，其屏蔽作用可以描述为

$$\frac{K_s^2(1-\nu^2)}{E} = \frac{K_1^2(1-\nu_1^2)}{E_1} + 2\int_0^h U(y)\mathrm{d}y \tag{5-19}$$

式中，$U(y)$为残余应变能密度可从应力-应变曲线中得到，$U(y)$是由于曲线的滞后作用所致。残余能量密度有两部分：永久应变，以及其它与弹性模量变化有关的应变，但是，影响较小。这种情况表明，用评价相变增韧类似的 R 曲线，是可以加以测定的。应力-应变曲线显示，一组微裂纹的临界值 σ_c，将随着应力下降，并可联系到与剪切模量 G 有关的裂纹应变扩展斜率 B

$$B = -\frac{4}{3}G \tag{5-20}$$

• p. 193 •

存在于形成区的微裂纹，由于局部的残余拉应力的作用，导致产生永久膨胀(θf)，示意地示于图 5-2 中，构成了对增韧的影响，另一种影响，是由于微裂纹诱发的剪切模量的改变。由于可能发生在尾段微裂纹区的卸载而膨胀所产生的裂纹屏蔽作用，可直接从应力-应变曲线计算出。残余应变能密度 $U(y)$，可从应力-应变曲线 OPQRS(图 5-2)中估算出来，它包含尾段贮存的能量，

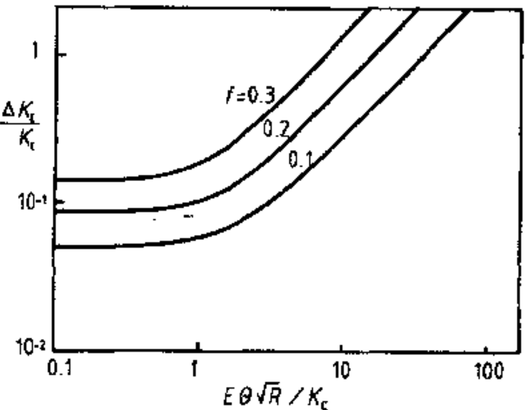


图 5-4　形成区宽 h，裂纹生长抗力与膨胀参数的关系。注意：模量增韧的影响可以忽略，而膨胀增韧则影响显著[根据 Evans(1984b)]

$$U(y) = 面积(\text{I}) - 面积(\text{II}) + 面积(\text{III}) \tag{5-21}$$

因而，该面积可以估算出，由于设定受膨胀的微裂纹区对区外的应力场不产生干扰。该区域则可通过类似于相变增韧(式 5-6)所确立的关系来阐明。与偏组元有关的残余能，可根据偏组元的应力-应变曲线下方的面积得到。最后，整个韧化性，可用图 5-4 表示。已经提出一种与分析结果相吻合的关系，如

$$\frac{K^{\infty}}{K_c} = (1 + 0.4f) + 0.25\frac{Ef\sqrt{h}\,\theta}{K_c} \tag{5-22}$$

该分析确认，稳态韧化相对于完全扩展的形成区。但是，前区与稳态区之间的形成区结构中间地带，将产生韧性的中间值。

R 曲线的量度，由下式确定：

$$K_r = K^* + [0.025V_f\theta^2E^3(1+\nu)\sigma_c^{-1}]\cdot\Delta a^{1/2} \tag{5-23}$$

式中，K^*随微裂纹情况而变，裂纹开始扩展时，$\Delta a = 0$。

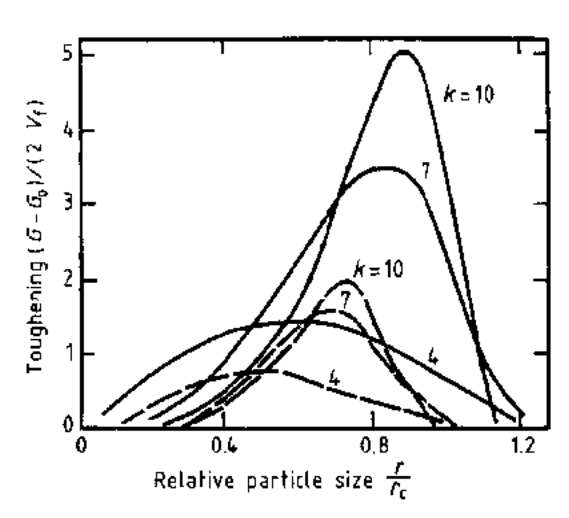


图 5-5　微裂纹化增韧预测与颗粒尺寸的关系，同时考虑到系数 K 表征的颗粒尺寸分布　考虑了比诱发形成区所需的最小颗粒尺寸数值更大的颗粒的两种因素

Evans 与 Faber（1981）给出了有关形成区大小计算的一个可供选择的解。类似的分析，也有报道，但只考虑前区的形成。当总的弹性能超过产生裂纹表面所需能量时即出现微裂纹。从对裂纹尖端处应力状态的了解，可以计算出形成区宽度

$$h \approx \frac{8}{\pi}\left(\frac{K}{E_m\theta}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{r_c}{r}-1\right)^2} \quad (5\text{-}24)$$

· p. 194 ·

式中，$\theta=-3\Delta T\Delta\alpha$，膨胀转变应变，$r_c$ 为发生自发微裂纹化的临界颗粒尺寸，r 为颗粒尺寸。该方程说明颗粒尺寸对韧化（图 5-5）的有效影响，并显示出对颗粒尺寸应尽可能接近诱发韧化的临界尺寸。因此，通过均匀颗粒分布的分析预见到改变颗粒分布将导致最大增韧能力的降低，这是对实际复合材料更为真实的描述。

5.1.3　裂纹偏移

裂纹发生偏移或是由于颗粒周边应力场的存在，或是由于坚硬颗粒的高阻力所致（图 5-6）。从而导致非平面裂纹的出现。该机理表明产生非平面裂纹的混合模式应力强度低于相应的平面裂纹的经验值。该机理已通过对平面 G_0 裂纹与偏移裂纹 G 的应变能释放率的评价中规范化（Faber 与 Evans，1983）。其基本概念就是，当原来是模式 Ⅰ 的裂纹接近颗粒时，原来的裂纹将偏离它的最初平面倾斜一个 θ 角，变成 Ⅰ + Ⅱ 模式，同样，也会扭转一个 ϕ 角变成 Ⅰ + Ⅲ 模式。由裂纹偏移所产生的断裂韧性的增加，可以从局部应力强度系数（$K_{\rm I}$，$K_{\rm II}$，$K_{\rm III}$）与偏移角的函数来估算。因此，裂纹扩展是假定被与裂纹前端沿偏移轨迹有关的应变能释放比率 G 所控制的，它与应力强度系数的关系是

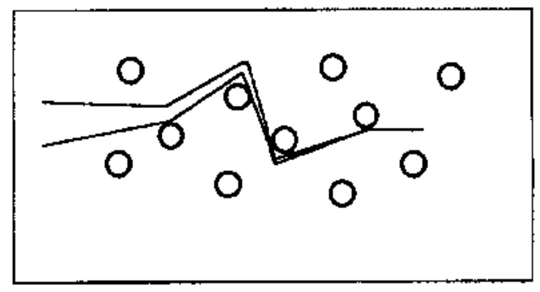


图 5-6　裂纹受颗粒偏移示意图

$$EG = K_{\rm I}^2(1-\nu^2) + K_{\rm II}^2(1-\nu^2) + K_{\rm III}^2(1+\nu) \quad (5\text{-}25)$$

式中，E 及 ν，基体的杨氏模量及泊松比。因此，平均应变能释放率〈G〉，可认为是代表相对于平面裂纹 G_0 的净裂纹扩展驱动力，从而得到的韧化增量是

$$G_c/G_m = G_0/\langle G\rangle \quad (5\text{-}26)$$

该分析是最初用于各向同性复合材料的球形、圆柱形、碟形颗粒。不管对哪一种情况，其平均能量释放率都是在考虑到不同的颗粒间的所有可能位置角度的条件下得到的。

· p. 195 ·

对碟形与圆柱形颗粒情况，已研究了其长径比的影响。由于它们有大的偏移作用，从而产生高的韧性。但是，最有效的形状，是含约 10%～20%，有大长径比的圆柱状颗粒。该

分析同样已被推广到无规平面取向的圆柱形颗粒，以模拟横向各向同性的类似晶须复合材料(Liu 等，1989)。对裂纹垂直于圆柱状平面研究的结果指出，对这种更为特殊的情况(图 5-7)，裂纹偏移会导致更为显著的增强作用。用这样的一种机理得到的增韧作用在应用于复合材料时，很可能是适度的，因为从裂纹偏移与平面裂纹的比较已作了评述。这个结果较好的说明了从单晶到多晶时韧性增加，由于发生部分晶间断裂，因此该处的裂纹已不再是平面的，与处在复合材料基体的情况一样。因此，实际达到的真实增韧将低于根据模型得到的。用该机理得到的典型益处是对由含圆柱状颗粒的氮化硅的研究作出的判断，它得到的韧性值在 7～10MPa 之间。

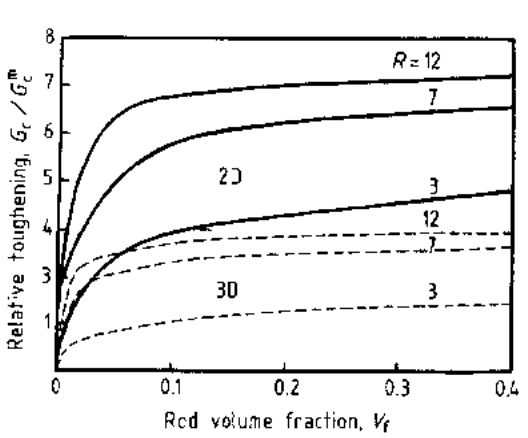


图 5-7　无序取向与平面取向的不同长径比的圆柱形物的裂纹偏移所预测的增韧作用[根据 Faber Evans(1983)与 Liu 等(1989)]

5.1.4　裂纹桥联

当裂纹围绕增强颗粒发展，而颗粒未被裂纹穿透时，即将发生一种新的增强作用。第二相在裂纹表面施加一个桥联应力，抵消了裂纹的张开，并因此降低了应力强度系数(图 5-8)(Evans 与 Meeking，1986)。

图 5-8　晶须桥联示意图。桥联区 D 和剥离长度 l_d

如果桥联区 D 小于裂纹长度，则因韧性带的应力引起的应力强度系数变化，可以表示为

$$\Delta K = -\sqrt{2/\pi}V_f\int_0^D \frac{\sigma(x)}{\sqrt{x}}\mathrm{d}x \tag{5-27}$$

· p. 196 ·

因此，应力强度系数同样可以用应变能量释放率式求得，如

$$\Delta G = \int_0^{u^*}\sigma(u)\mathrm{d}u \tag{5-28}$$

式中，u 为裂纹张开位移，从所熟识的 K 与 G 关系导出

$$\frac{2G\Delta G_c}{1-\nu} = \Delta K_c^2 - 2K_0\Delta K_c \tag{5-29}$$

此分析已发展用于一个 Dugdale 区，即假定当受晶须所施加的拉伸应力，是沿着桥联区均匀分布的。在这样的情况下，当基体的应力强度比受桥联区所施加的闭合应力小时，可由式(5-27)及(5-29)得

$$\Delta K_c = 2\left[\frac{V_f\sigma G u_c}{1-\nu}\right]^{1/2} \tag{5-30}$$

式中，V_f，韧性带体积分数，σ 为施于韧性带的闭合应力，G 为剪切模量，ν 为泊松比，u_c 为桥联区末端的裂纹开度。尽管该方程通常可应用于不同增强体，但它反映出增强体取决于韧性带密度，韧性带所施加的应力以及成均方根系数的裂纹开度。就是说，增强体必须具有高强度，为的是能发挥最大可能的应力，以及必须具有大的尺寸，以使桥联跨更大的裂

纹开度。

上述应该是晶须的情况，而且已经针对这种特殊情况作了详细分析(Becher 等，1988)。此处把晶须视作直径为 $2r$ 的纤维排列成均匀方阵，其断裂强度为 σ_f^w。因此，闭合应力定义为

$$\sigma_0 = \sigma_f^w \cdot V_f \tag{5-31}$$

同时认为，晶须在超过 l_d 长度时，即从拉伸应力均匀的裂纹表面产生脱粘。从而，要求界面(G)及基体内(G_m)的断裂能要低。因此，脱粘的长度定义为

$$l_d = \frac{r}{6}\frac{G_m}{G_i} \tag{5-32}$$

桥联区末端的最大裂纹开度，受着晶须断裂前保持的最大位移的影响，

$$u_m^w = \frac{\sigma_f^w l_d}{E_w} \tag{5-33}$$

式中，E_w 晶须的杨氏模量。如所设定，因此增强体等于

$$\Delta K = \sigma_f^w\left[\frac{V_f \gamma E_c G_m}{6(1-\nu)E_w G_i}\right]^{1/2} \tag{5-34}$$

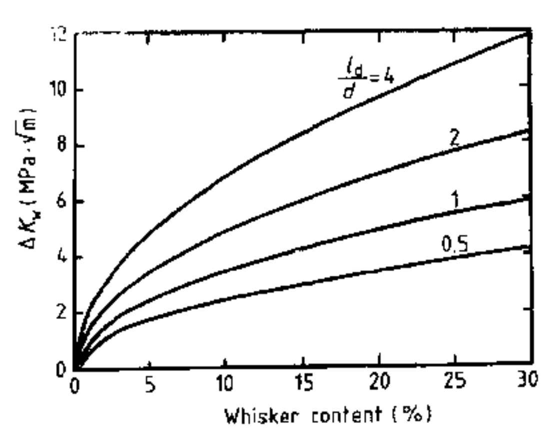


图 5-9　裂纹桥联的理论增韧与 Si_3N_4 基体中的 SiC 晶须体积分数的关系(根据 Becher 等人的关系式)，以及受晶须脱粘长度 l_d 的影响

该式表明，为了得到大的增强效果，晶须强度要高，半径要大，而界面结合强度要小。作为评价氮化硅的例子，可参见图 5-9。根据该分析，预测的韧性可能是相当的高，但这个分析必须限制在假设晶须排成方阵列的基础上的。对各向同性材料与裂纹成正交的晶须百分数降低了，它显示出晶须与应力轴有倾角，从而加强了脱粘(Evans 等 1989)。但在这种情况下，由于断裂模式的改变，裂纹趋向于从界面向晶须偏移(扭曲)，最后导致晶须断裂。结果指出，纤维韧性是关键的参数，而不是纤维强度。如果剥离明显，则桥联区会在一段大的范围内随裂纹长度而加大。因此，增强体的影响，取决于裂纹长度，如

• p. 197 •

$$K_c = K_c^m + \Delta K(a) \tag{5-35}$$

因此人们寄希望于增强体具有抗裂纹扩展性，并随裂纹长度而增大。

5.1.5　纤维增强

纤维复合材料的基本增强机理，受纤维与基体间的界面制约(Evans，1990)。这些基本机理，主要与相应的纤维-基体界面脱粘韧性。多数由热造成的残余应力、摩擦系数、纤维强度分布、基体性能(如韧性及基体生成裂纹的统计本质)以及纤维体积分数有关。

掺入基体的纤维产生了两种效应，因热膨胀不匹配引起的热应力，以及包括纤维-基体界面的载荷转递(Roudy 与 Navarre，1990)。热应力取决于纤维(α_f)以及基体(α_m)的热膨

胀系数的失配状态。若 $\alpha_f < \alpha_m$，则界面处于压缩状态中，虽然纤维处于受损状态，但不希望出现大的失配。若 $\alpha_f > \alpha_m$，则基体受压缩、界面受拉伸，而载荷传递性极差。界面性能(热应力、摩擦条件)的控制可通过涂层或改善纤维与基体间的相界面来得到(Hsueh 等，1988)。有关界面行为的详细讨论，可参阅本卷第 6 章。就陶瓷基复合材料而言，纤维与基体两者都显示出一种脆性特征。陶瓷基体的破坏变形 $\varepsilon_{m,u}$，一般地是小于纤维的断裂变形 $\varepsilon_{f,u}$。因此，纤维体积分数大于 $V_{f,c}$ 时，在复合材料还没有断裂情况下，基体微裂纹化就已经出现。当基体处在 $\varepsilon_{m,u}$ 而微裂纹化时，在纤维基体界面上通过一剪切应力 τ_i，从基体到纤维有一个载荷的传递。基体微裂纹化时的应力情况，如图 5-10 所示。

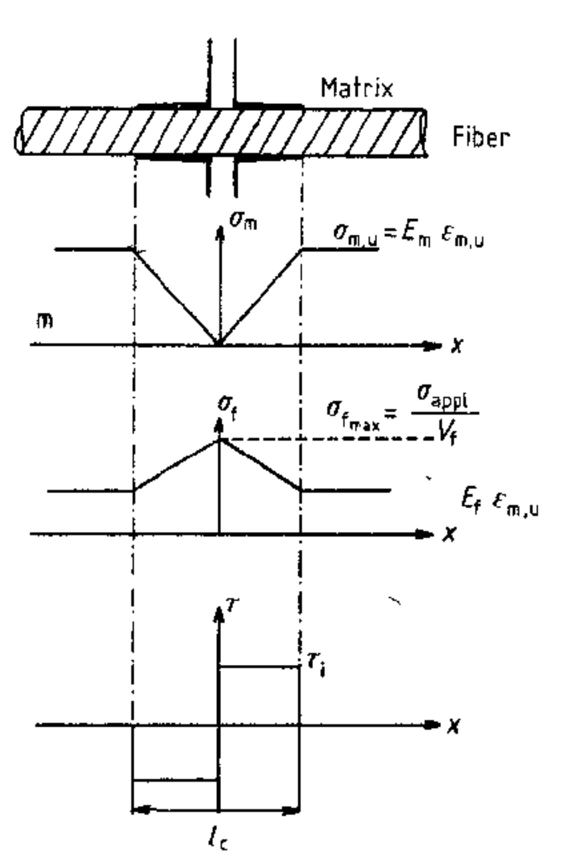


图 5-10 施加一恒定界面剪切应力条件下，基体微裂纹化后的纤维与基体的应力进展

发生在距离为 l_c 上的荷载传递，由下式给出：

$$l_c = \frac{\sigma_{f,u} r}{\tau_i} \tag{5-36}$$

式中，r 为纤维半径，$\sigma_{f,u}$ 为纤维断裂应力。基体超出 l_c 区处承受了基体的断裂应力 $\sigma_{m,u}$，可能再次产生裂纹。其后，基体发生多重微裂纹化。当外加载荷上升时，基体微裂纹化达到饱和，饱和裂纹间隙 S 由滑移应力 τ_i 来决定(Evans，1990)

· p. 198 ·

$$\tau \approx [(1-V_f)^2 G_{mc} E_f E_m r^2/(E_c V_f s^3)]^{1/2} \tag{5-37}$$

式中，G_{mc} 为基体临界应变能释放速率。

基体微纹化后，应力分布取决于界面特征。对一恒定界面剪切应力的情况，应力分布图为一三角形，由于摩擦原因，τ_i 应该亦可写成

$$\tau_i = \sigma_r^T \mu \tag{5-38}$$

式中，μ 为摩擦系数，σ_r^T 为由热应力引发的与界面垂直的残余压缩。因此，复合材料的力学特性，可概括如下(图 5-11)。首先，有一个弹性载荷(模量 $E_c = V_m E_m + V_f E_f$)；然后，基体多头微裂纹化、受到摩擦力的纤维被拉长；最后，断裂。依据纤维以及纤维基体界面的特性，断裂可以是突发的，也可以是可控的。

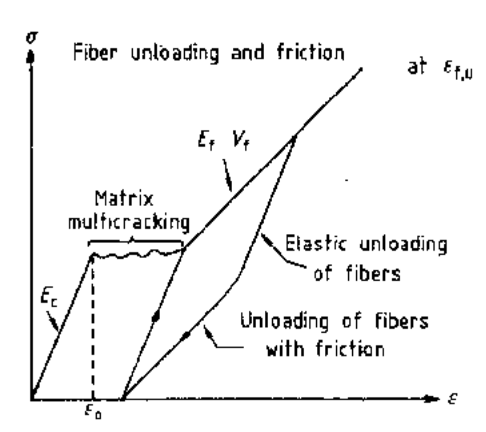


图 5-11 基体多头微裂纹化的复合材料特性

纤维受摩擦力荷载后导致的永久应变以及荷载与卸载荷循环，如图 5-11 所示。

陶瓷基复合材料的破坏，开始于 ε_{μ} 处基体的微裂纹化。Aveston 等(1971)曾建议，对于摩擦界面可根据下列关系式的能量近似法作分析：

• p. 199 •

$$\varepsilon_{\mu} = [6G_{m,c}\tau_i E_f V_f^2/(E_m^2 V_m E_c r)]^{1/3} \tag{5-39}$$

该式表明：基体内断裂，不是由于它的自身的临界缺陷，而是受界面制约的(ε 随 V_f 与 τ_i 而增大)。所以，ε_{μ} 可以大于整个陶瓷的最大应变。

一个更为准确的分析是应该考虑残余热应力、基体的脱粘与统计性质、以及纤维断裂(Korczynsky 等，1981；Budiansky 等，1986)。对基体微裂纹化与界面粘结的情况，界面应力会导致脱粘现象。发生在沿裂纹前端的界面上的开始的脱粘。要求纤维的断裂能 G_f 应大于界面的断裂能 $4G_i$(Evans，1990)。由于裂纹张开，脱粘沿尾段局部纤维延伸。脱粘应力，可用能量近似法确定。对启动脱粘的纤维界面应力，Outwater 与 Murphy(1969)作了计算

$$\sigma_{f,d} = (4E_f G_i/r)^{1/2} \tag{5-40}$$

许多作者(Evans 与 Marshall，1989)，都曾为此作过许多更为精确的分析。一个基于有限元法的更准确的分析，已由 Peres(1988)完成，他考虑了缺陷分布对基体多重裂纹化过程的影响，以及基体的统计性本质和纤维断裂等因素。Lamon 与 Guillanmat(1992)根据失效概率概念作了类似的计算，指出：弱的界面(高脱粘长度)制约着基体裂纹化过程，而强的界面，在饱和情况下，得出较大的基体裂纹密度。对一多重纤维复合材料，当基体裂纹扩展时，裂纹前端释放的能量与由摩擦引起的耗散能量同样可以用有限元法计算。纤维交错时，这些能量有着大的变化，取决于纤维的体积分数以及界面剪切应力 τ_i。依照界面性质而决定的基体多裂纹化是值得注意的，因为纤维拔出长度受裂纹间距的影响。基体裂纹化后，裂纹附近的纤维承受着超载荷，同时显示了韦布尔函数描述的强度分布。同时，纤维可能在一具有拔出长度的基体裂纹给定的距离 l_p 处断裂。该距离随韦布尔模量以及界面剪切应力值(τ)两者的下降而增大(Thouless 与 Evans，1988；Sutcu，1989)。在 τ_i 恒定条件下，平均拔出长度可由下列关系给出(Navarre，1990)：

$$\langle l_p \rangle = \frac{1}{2}[r\langle \sigma_{f,u} \rangle L^{1/m_f}/\tau_i(m_f+1)]^{m_f/(m_f+1)} \tag{5-41}$$

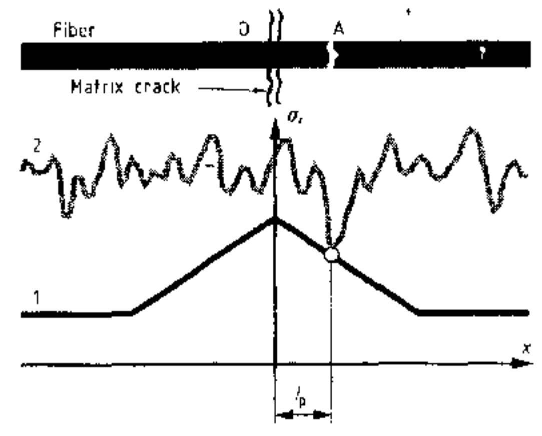


图 5-12　基体裂纹附近的纤维断裂：(a)基体开裂后纤维应力分布；(b)局部纤维强度[引自 Navarre (1990)]

$\langle \sigma_{f,u} \rangle$ 与 m_f 分别表示按标有标距长度 L 的纤维测量的纤维平均强度与纤维韦布尔模量。Sutcu(1989)指出：拔出长度的影响，取决于界面的性质：结合状态、摩擦状态、泊松收缩效应。大的 τ_i 值，会导致纤维应力随基体裂纹距离迅速下降，同时，在裂纹附近纤维以一小的拔出长度而破断。另一方面，小的 τ 值，会产生大的拔出长度。为了促使拔出长度大，同样要求高的平均纤维强度以及小的 m_f 值。

• p. 200 •

所以，当一主裂纹在一维复合材料内

扩展时，可以观察到纤维在裂纹表面与不同区域间的桥联(图 5-13)。a 区域为 V 形刻痕。b 区为裂纹表面间无交互作用发生(所有纤维被拔出)。区域 c 中裂纹为断裂纤维的桥联，而未断裂的纤维则插入区域 d、区域 e 为未损伤区。在纤维增强陶瓷中，韧性增量是由于下述过程引发的(Evans，1990)：即产生新表面的脱粘、拔出时摩擦耗散、纤维失效时残余应变通过声波在纤维中贮存的弹性能的耗散。由于基体裂纹桥联产生的韧性增加，可以由下列关系式计算(Thouless 与 Evans，1988)：

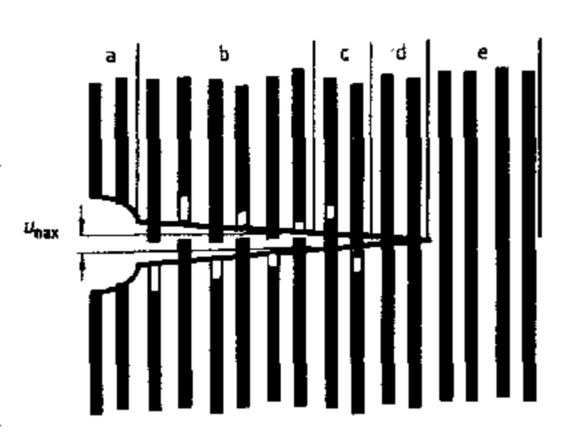


图 5-13　1 维复合材料断裂裂纹示意图
[引自 Navarre(1990)]

$$\Delta G = V_f\int_0^{u_{max}}\sigma(u)\mathrm{d}u \tag{5-42}$$

式中，u 为裂纹开度，u_{max}为桥联区端部裂纹开度及 $\sigma(u)$为由桥联纤维引发的裂纹表面牵引力。$\sigma(u)$由下式给出：

$$\sigma(u) = (1-q)T - q\sigma_{f,p} \tag{5-43}$$

式中，q 为断裂纤维百分率，T 为峰值应力(图 5-12)及 $\sigma_{f,p}$为拔出应力。韧性增量由下式给出：(Evans，1990)

$$\Delta G \approx v_f l_d\left[\frac{\sigma_{f,u}}{E_r - E_c(\varepsilon_{ij}^T)^2} + \frac{2Gic}{r(1-V_f)} + \frac{2\tau_i V_f l_p^2}{r}\right] \tag{5-44}$$

式中，l_d 为脱粘长度，ε_{ij}^T为无应力应变。

上式的第一项，是由于通过声波耗散的弹性能产生的桥联影响，第二项，与残余应变能的损失密切相关，第三项，因脱粘产生的影响，以及最后一项，相对于受界面的摩擦滑移的拔出耗散影响。图 5-14 表示可能发生的复合材料断裂的各种情况。

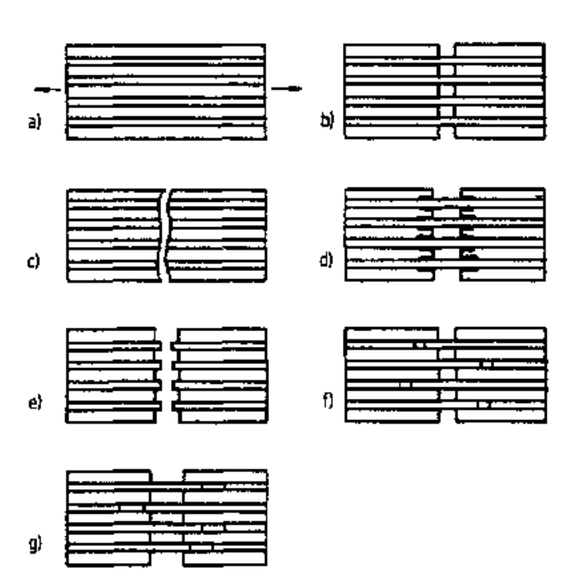


图 5-14　断裂机制：a)1 维复合材料承受拉伸应力；b)基体开始发生断裂；c)$\sigma_{f,d}\gg\sigma_{f,u}$：脆性特性；d)纤维与基体间的脱粘；e)高韦布尔模量纤维；f)低韦布尔模量纤维；g)纤维拔出[根据 Osmani 等(1990)]

强界面：如果从(5-40)式给出的应力 $\sigma_{f,d}$远大于纤维强度 $\sigma_{f,u}$，则纤维将在基体开裂的平面上断裂，界面没有脱粘发生。所以，基体开裂将导致纤维破坏，复合材料表现出脆性(图 5-14c)。此时，断裂能与产生的新表面直接相关：

$$\Delta G_1 = V_f G_{fc} + (1-V_f)G_{mc} \tag{5-45}$$

该能量相当于整体陶瓷断裂能(10～100 J/m²)。

高韦布尔模量纤维与弱界面：假如纤维与基体间的结合是弱的($\sigma_{f,d}<\sigma_{f,u}$)，则在断裂前，纤维与基体间将发生脱粘。当载荷

持续施加时，脱粘区扩大，纤维拉长则会因纤维与基体的摩擦消耗了能量(Marshall 与 Cox，1985)。

如果纤维强度分布非常窄(即韦布尔模量高)，则纤维将在基体裂纹平面上断裂(图 5-14e)，同时，由于纤维在滑移区的摩擦损耗，因此，断裂能为

· p. 201 ·

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + V_f r(\sigma_{f,u})^3/(3E_f\tau_i) \tag{5-46}$$

ΔG_2约为 1000J/m²

低韦布尔模量纤维：此时，纤维在基体裂纹化平面的一侧或其它方向的断裂概率相当大(图 5-14f)。随之，分离需要纤维的拔出，由于摩擦(图 5-14g)带来一个主要的能量耗散，即

$$\Delta G_3 = \Delta G_2 + V_f\tau_i l_p^2/3r \tag{5-47}$$

ΔG_3约为 10000J/m²

在断裂表面上，纤维拔出长度是可以观察到的，它像是一把刷子。如(5-41)式所表示的，拔出长度随 $\sigma_{f,u}$ 与 r 的增加而增大；并随 m_f 与 τ_i 或 G_{ic}的降低而增大。

短纤维：对长度小于临界长度 l_c 的规则排列的短纤维，假定所有纤维都被拔出，如果纤维长度为 l_c，则可求得最大断裂能为

$$\Delta G_4 = V_f r(\sigma_{f,u})^2/12\tau_i \tag{5-48}$$

该断裂能非常之大，≥10000J/m²。对无序的短纤维，它在基体裂纹面内的断裂概率是很大的，由于发生弯曲，所以拔出受到抑制而增强效力减低。

因此，为了获得基体微裂纹化与纤维拔出带来的摩擦与能量吸收对断裂的控制，要求弱的纤维-基体结合，以及高的纤维强度。如果界面结合太强，则不存在拔出，会直接发生脆性断裂(图 5-14)。然而，界面也不应该太弱，以便保持复合材料的高强度。为了获得受拔出支配的韧性，应把注意力集中到给予拔出长度与摩擦耗散有关的纤维强度与滑移抗力上。可以通过纤维涂层来优化滑移抗力。

显然，鉴于裂纹扩展机理的复杂性，单一参数 K_c 或 G_c 是不能表征纤维复合材料的断裂特性的。应该利用裂纹扩展抗力曲线(R 曲线)的概念。因为增强机理的每一贡献，只能是在纤维断裂与拔出时，这样才能充分认识。根据 Dugdale 模型，Sakai 等人(1988)从裂纹端的桥联得到 R 曲线

$$K_R = K_c^i + 4\sigma_{br}\sqrt{\Delta a/2\pi} \qquad \Delta a < \Delta a^* \tag{5-49}$$

$$K_R = K_c^i + 4\sigma_{br}\sqrt{\Delta a^*/2\pi} \qquad \Delta a > \Delta a^*$$

式中，K_c^i 为初始韧性，Δa^* 为稳态桥联区大小以及 σ_{br}为桥联应力。K_R 与$\sqrt{\Delta a}$关系的图表给出桥联区范围内桥联应力 σ_{br}与裂纹开度的估算

· p. 202 ·

$$u = \frac{8}{E}\left(\frac{\Delta a^*}{\pi}\right)^{1/2}\left[\sigma_{br}\left(\frac{\Delta a^*}{\pi}\right)^{1/2} + \frac{K_c^i}{\sqrt{2}}\right] \tag{5-50}$$

Llorca 与 Elices(1990)，提出一个可以计算纤维增强陶瓷的抗裂纹生长力曲线的粘合裂纹模型。通过设定形成区内的粘合应力，并由于纤维的桥联与拔出(脱粘效应可忽视)以及从应力——裂纹开度位移定律的知识，来得到 R 曲线(Thouless 与 Evans，1988)。所以可以确定，纤维强度、界面剪切应力、纤维半径 r 以及纤维韦布尔模量 m_f 对 R 曲线的影

响。结果显示：通过增大 σ_f，m_f 或降低 τ，可以改进抗断裂性。R 曲线显示出三个区域：第一区域为开始阶段，R 快速增大，第二区域，几乎处于曲线的平顶，第三区域，R 再次快速增大。桥联应力对第一区域起着主导作用；纤维拔出发生于第二阶段；第三阶段则与奇异性有关。

5.2 纤维复合材料

5.2.1 加工方法

纤维增强陶瓷基复合材料，可以基本上按照液相或气相的工艺路线来加工(Naslain，1986)。

5.2.1.1 液相路线

泥浆浸渗

该方法是早先生产陶瓷基复合材料最常用的一种方法。纤维预制件(即纤维束)，通常经过至少含有三种组分的泥浆混合物进行浸渍；即载体液体，基体粉末以及有机粘结剂。事实上，该类型复合材料是用手工制作的，十分类似于已获得戏剧性成功的树脂基复合材料。该方法目前更为有效地用于玻璃，及玻璃陶瓷基复合材料上在接近玻璃软化温度下热压成型。

在耐火材料结晶基体系统中，泥浆法效果不够显著，由于该体系组份的粘流性差，以及为了材料致密化需要更高的加工温度，这些都必然会削弱了纤维的性能。

已有报道，由碳或碳化硅纤维与不同种类的玻璃基体，如 LAS(锂硅酸铝)构成的复合材料，其断裂强度达 830MPa，韧性为 18.9MPa。

最新研究结果表明，一种用超细粉末(0.2/0.4μm)的浸渗技术(Jamet 等，1987)，可以直接实现高效与快速致密化，适合用于厚层多维的纤维基质衬底上。该方法是将这些粉末的悬浮物，倒入上面带有超细过滤器的纤维基质中，通过过滤器下的真空系统，以及加在泥浆上方的压力两方面来加速颗粒的沉降。

该工艺路线已用于浸渗含 Al_2O_3 粉体的 Nicalon SiC 纤维网基质，然后在 1250℃烧结。尽管基体会出现微裂纹，但仍可获得较好的力学性能，此外，这类复合材料能承受极强的应变，甚至内部组元已损坏，仍然能抗得住高应力。

用该方法制得的几乎全致密的厚层三维 SiC 基质衬底的复合材料，是有要求的特性，即 $\sigma_f = 250\text{MPa}$ 及 $K_{Ic} = 18\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$。

溶胶-凝胶与聚合物的热解技术

原理上，溶胶-凝胶包括从金属醇化物与有机盐类制备均相非结晶的干凝，以及随后热处理，把凝胶转化成固体玻璃与陶瓷。凝胶是由溶液，即用作液相来浸渍增强相的液体氢氧化物的胶体悬浮物构成的。

· p. 203 ·

溶胶-凝胶或聚合物热分解加工路线，有着种种超越其它方法的优点(Cornie 等，1986)，如：

—— 基体中成分的均匀性更高；

——较易于浸渗与成形，有采用压制成型或注射模铸法的可能性；

——加工过程的温度比传统方法低。

对共价键基体，聚合物先驱体的热解，允许的加工温度显著的降低（<1400℃）。

Fitzer(1988)，在 SiO_2 基体以及同样在诸如 Al_2O_3、莫来石的陶瓷基体中用 SiC 纤维增强，作过某些试验。加工的路线，已从单一的溶胶-凝胶加工修改成先制备纤维凝胶预浸渍体，随后热处理与用热压的最终致密化的两个步骤。与单一溶胶-凝胶法相比，两步法的过程可使复合材料强度更高些。例如，用 SiC 涂复的 C 纤维/Al_2O_3 复合材料，在纤维含量大于 10%时，可以得到强化，其强度与韧性值分别是 500MPa 和 10MPa $\sqrt{m}$。目前，有关热分解先驱陶瓷聚合物来制备不同用途的陶瓷材料方面有着极为浓厚的兴趣。

该技术已用于从有机树脂或沥青中制备 C-C 复合材料。最新报道表明，它已扩展到诸如 SiC，Si_3N_4 或氧化物类的其它复合材料。有机先驱体分别是聚碳硅烷、聚硅烷、聚硅氮烷以及金属碱性氧化物类(Seyfert 与 Wiseman，1984；Seyfert 等，1983；Naslain，1986)。先驱体以及热分解条件的选择，应该达到高的热分解残留物的产率，以及有限的收缩。收缩确实会造成严重裂纹，或造成零件超出最终尺寸的失控。作为一个结果来看，应当实行不同的浸渍物焙烧顺序，或把惰性填料加入到聚合物先驱体中，如 Jamet 等人，已经将 BN，SiO_2，SiC 及 Si_3N_4 细颗粒填料加入到 SiC 先驱体聚合物的衍生物基体中。

预陶瓷聚合物的主要应用，包括制备陶瓷纤维，涂层，复合材料以及过滤用多孔材料。

熔体浸渗

该项技术很少被采用，但它具有某些优点，诸如能在单一步骤中得到全致密而无缺陷的基体，对任何形状物体均能得到尺寸变化稳定。但也会遇到某些障碍，如纤维受熔化需要的高温产生化学反应的破坏，以及浸渗透度低(Cornie 等，1986)。因为熔融浸渗过程中润湿的重要性很大，在遇到更高的粘度情况下，假如要达到适度的浸渗速度，则浸渗需要利用毛细压力。

反应烧结

反应烧结是通常用作生产 RBSN(反应烧结 Si_3N_4)方法的简单改良，同样可用作制备耐高温纤维增强 Si_3N_4。Cornie 等(1986)，用实例证明了一种将晶须或纤维，在氮化前分散到碳化硅粉末中制得的复合材料，他们报道了用 SiC 纤维束作增强相得到的 900MPa 的极高的室温强度。同样，根据这个方法，也制得 BN 复合材料(Lin 等，1976)，先将 BN 纤维与部分氮化中间物料掺合，随后热压。

· p. 204 ·

该方法有两个优点：

——不必经过多次重复浸渍的周期，就能获得高密度；

——保持 BN 纤维的完整性，具有良好的增强效果。

5.2.1.2　气相路线

化学气相沉积(CVD)-化学气相渗透(CVI)：

化学气相沉积涂层，化学气相渗透技术，以及各种原位反应方法，作为生成陶瓷基复合材料已得到发展，扩展成为非常完善的 CVD 法，反应烧结法，以及碳基复合材料的工艺。CVD 法的主要优点在于可在中等温度下实现对所设计的复合材料进行均匀的涂层，

包括多层各不相同的组分的涂层。

CVD-CVI 的基本原理在于：是在低密度纤维构架中的纤维上或纤维之间，通过蒸气浸渗沉积作为固相以生成复合材料基体的方法来实现的。

如 Naslain 等(1985)所指出的，CVI 分几个步骤：气源物质经过边界层和内部孔隙的扩散，吸附物质间的表面反应，以及气相反应产物在孔隙内的扩散，穿透边界层。

为了促进基材孔隙网络内的沉积，应该让表面反应动力学来控制过程，使近孔隙入口处气相的过饱和度足够的大，而沉积的速率尽量的低。这就意味着对沉积温度，气相总压力以及气流速率，应该保持尽可能的低。

三种典型的渗透方法已用于制作某些含 SiC，Si_3N_4，B_4C，BN 以及 TiB_2 基的复合材料中。

——等温法，化学气相沉积的气相扩散进入预制件中；

——热梯度法，化学气相沉积的气相扩散进入预制件中；

——等温法，化学气相沉积的气相，藉助压力梯度被迫进入预制件中。

所有这些方法，都要求一个非常长的处理时间，通常要数周。

最近，Stinton 等(1986)为了缩短时间，已通过结合热梯度与压力梯度途径来改进过程。他们的预制件，一侧是热表面，相对的一侧是冷表面。涂膜气体从冷的部位渗透预制件，该处由于温度低无反应发生，到达热表面后，在该处发生反应。热区内沉积的基体材料，增进了热的传导，从而使热区逐渐地从预制件的顶部向底部移动。

• p. 205 •

已对 SiC 纤维制成的不同类型的预制件作了测试。结果表明：含 45%体积纤维的单向预制件，出现最佳浸渗是在操作 24—36h 后，达到最大密度的 70%—80%，弯曲强度高达全致密烧结的 αSiC 值的 85%。在单向复合材料中，纤维-基体结合部位应考虑发生异常应变容限的纤维拔出。编织预制件亦已采用，达到理论密度 85%—95%的最大渗透时间是 20—30h，相应的弯曲强度为 450MPa。对于 30h 情况，单向复合材料应变容限是不同的。事实上，可以认为，力学性能的限制因素在于在 1200℃这样高温下 SiC 纤维的降解。总的来说，作为将来的研究，建议最主要点将是降低沉积温度，以及确定能改进性能(均匀的透气性与多孔性)的制作纤维预制件的某些方法，为的是简化渗透过程，降低临界缺陷尺寸，以及改进复合材料制件的力学性能。

化学气相沉积渗透法有许多优点：可应用于复杂形状的预制件；可以在稍低的温度下(800－1000℃)进行，从而减少了纤维的降解；在致密化之前可以进行原位纤维的表面处理。

5.2.2 玻璃基复合材料

Prewo(1987)认为，从制作观点看，玻璃复合材料与其它陶瓷候选材料相比，由于易于致密化，低成本以及同样能达到高性能方面，或许能提供最大的商业潜力。他列举出下列主要属性：

——玻璃的化学性质广泛，能起到调控纤维-基体的化学相互作用。

——玻璃类材料的热膨胀系数范围宽，可以促使玻璃与增强纤维的热膨胀系数的近似匹配。

——玻璃类材料的低弹性模量(50—90GPa),有可能采用高弹性模量的纤维来获得明显的增强效果。

——玻璃基复合材料的致密过程迅速,因为玻璃基体流动是整个过程的全部。此外,能够实现低粘度,高密度而不损伤纤维。

Sambell 等(1972)于 1970 年间,通过使用碳纤维,已获得强度高于 700MPa 的纤维增强玻璃陶瓷。成功发展玻璃基复合材料的答案在于,事实上它已实施作为直接补充金属与树脂基复合材料的努力。的确,玻璃以及玻璃陶瓷的弹性模量容许以类似纤维-聚合物复合材料中的荷载传输来实现增强。

通用型材料的常用数据如表 5-1 所列。

· p. 206 ·

表 5-1 玻璃陶瓷基材料(选自 Prewo 等,1986)

基体	类型	主要成分	主要成分	主要晶体相	T_{max}(℃)	E(GPa)
玻璃						
7740	硼硅酸盐	B_2O_3,SiO_2	Na_2O,Al_2O_3		600	65
1723	铝硅酸盐	Al_2O_3,MgO,CaO,SiO_2	B_2O_3,BaO		700	90
7933	氧化硅	SiO_2	B_2O_3		1150	65
玻璃陶瓷						
LAS-Ⅰ		Li_2O,Al_2O_3,MgO,SiO_2	ZnO,ZrO_2,BaO	β-锂辉石	1000	90
LAS-Ⅱ		Li_2O,Al_2O_3,MgO SiO_2,Nb_2O_5	ZnO,ZrO_2,BaO	β-锂辉石	1100	90
LAS-Ⅲ		Li_2O,Al_2O_3,MgO SiO_2,Nb_2O_5	ZrO_2	β-锂辉石	1200	90
MAS		MgO,Al_2O_3,SiO_2	BaO	堇青石	1200	
BMAS		BaO,MgO,Al_2O_3,SiO_2			1250	105
CAS		CaO,Al_2O_3,SiO_2		钙长石	1250	90
MLAS		MgO,Li_2O Al_2O_3,SiO_2		β-锂辉石 α-堇青石	1250	

5.2.2.1 碳纤维复合材料

石墨纤维增强玻璃基复合材料,有一个宽范围的特性,包括高强度、高刚度、良好的韧性以及低密度。对含约 50%体积纤维的这类复合材料,显示的强度介于 600—700MPa,模量介于 200—300GPa,这些数值可与纤维 增强树脂相匹敌,而且能保持比树脂基体系上述性能更为宽广的温度范围。

在惰性气氛中,该复合材料的强度可以维持到基体软化温度。但是在空气中,由于在 400—500℃范围内纤维开始氧化,导致强度下降,但韧性则得到明显增加,可从非增强玻璃的约 $3J/m^2$,增加到对含 20%—30%体积短纤维复合材料的约 $400J/m^2$(Sambell 等,1972),对连续纤维单向复合材料则约 $3000J/m^2$(Davidge,1985)。由于碳纤维有比基体更高的应变能力,所以当复合材料受载时,在应力比复合体的断裂应力低的情况下,会出现

基体微裂纹化。

由于碳纤维具有大的负轴向热膨胀系数(CTE),它与玻璃基复合时,就可以达到使复合材料总的热膨胀系数几乎接近于零。

碳纤维的另一个有趣特征是,当它与玻璃复合时,合成的材料会显示出低的摩擦系数,这是由于碳纤维具有一定程度的润滑性,同样,由于玻璃基体的存在而有更高的抗磨损性能。然而,该类型复合材料的主要缺点是,石墨纤维在高温的空气中会迅速被氧化。

5.2.2.2 氧化物纤维复合材料

氧化物纤维,同样已用于制作复合材料,然而,该类纤维与基体的结合力,明显的比碳或碳化硅纤维复合材料大。但断裂强度一般地较低。有可能获得预防不稳定裂纹生长的复合材料。例如,已得到具有良好氧化稳定性与电气绝缘性能好的富有成效的复合材料。在铝硅酸盐玻璃与锂铝硅酸盐(LAS)玻璃基体中,使用氧化铝纤维来增强。氧化铝纤维增强的玻璃,显示出暴露在温度高达1000℃条件下,性能不受影响(Prewo 等,1986)。

Osmani 等(1990)曾研究过 Nextel 与 SiO_2 纤维增强 SiO_2 的力学性能。它们的 R 曲线特性如图 5-15 所示。许多作者(R'Mili 等,1990;Bouquet 等,1990;Gomina,1987)都描述过在非线性与非弹性特性范围内 R 曲线测量方法。三维的 Nextel-SiO_2 显示出一种良好的拔出机理的例子,在纤维束之间由于存在弱界面参数($\sigma_{f,d}$与 τ_i)所以有约 1mm(图 5-16)的拔出长度,以及约 $5kJ/m^2$ 的断裂能。

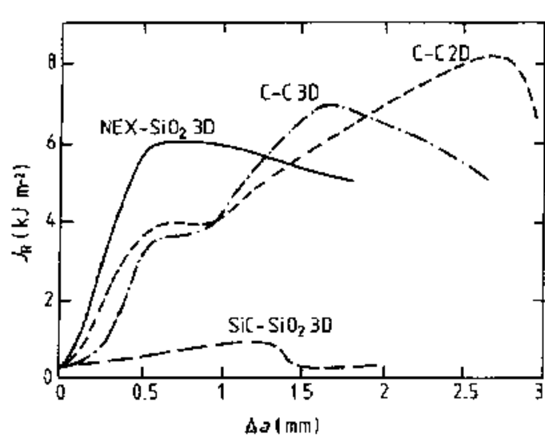


图 5-15 抗裂纹生长曲线,三维 Nextel-SiO_2(V_f = 40%),SiC-SiO_2(V_f = 36%),二维(V_f = 45%)及三维 C-C(V_f=60%)复合材料[摘自 Osmani 等(1990)]

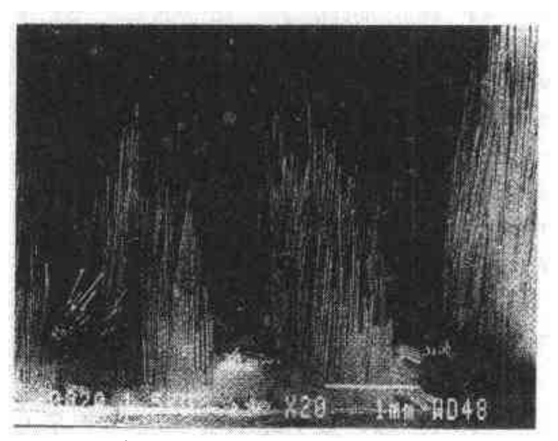


图 5-16 室温下测试的三维 Nextel-SiO_2 复合材料断裂面[摘自 Osmani 等(1990)]

• p. 207 •

对三维 SiC-SiO_2,丝束拔出试验显示,丝束-丝束界面非常之强,因此,拔出长度很小,吸收的断裂能急剧下降。高温下(高于700℃),SiO_2 基体结晶化,导致拔出长度减小,吸收能下降。断裂特性类似整体陶瓷情况。Nextel 或 SiC 的杂乱短纤维复合材料吸收能更低,$\approx 100J \cdot m^{-2}$,拔出长度约 $100\mu m$。

5.2.2.3 SiC 纤维复合材料

人们已经找到了具有综合强度、韧性以及潜在抗高温氧化性能的 SiC 纤维增强玻璃

与玻璃一陶瓷材料。

Nicalon SiC 纤维受到最大的注意在于制作复杂形状构件时易于加工，同时试验显示强度高的优良能力以及能提供高断裂韧性复合材料。

这类纤维增强玻璃复合材料最为主要的特征之一，是玻璃的软化行为与强度有关。因此，得探讨高温下强度降低的原因，同样要考虑观察到的在中等温度下强度较高的原因。使用高氧化硅玻璃以获得高温复合材料，然而带来的困难在于热压时为了复合材料的致密化，需要更高的温度。

• p. 208 •

为了克服软化问题，已研究了玻璃陶瓷。该材料具有在低粘性玻璃态，这使复合材料致密的最佳特性，其后基体作结晶化处理，以得到高温力学性能。因此，可以制得基体结晶化 90%，其余为玻璃体的复合材料。长纤维复合材料的力学特性的一个例子如图 5-17 所示。该图清晰地显示出纤维的增强效果。图 5-18 表示 SiC 增强的 LAS 玻璃陶瓷的弯曲强度、韧性与温度关系。在隋性环境中，高强度与高韧性可以维持到约 1100℃。就玻璃基复合材料而论，在高温下强度最终失效的原因在于基体的软化。在出现玻璃态之前，其强度与基体的百分率密切相关。

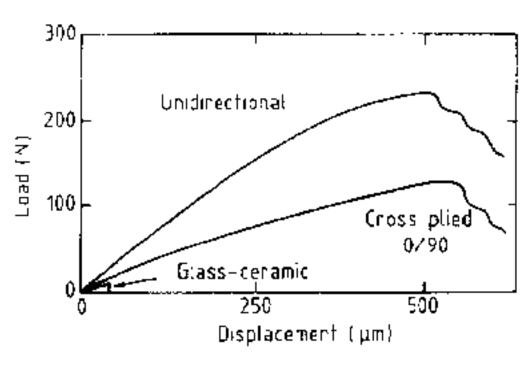
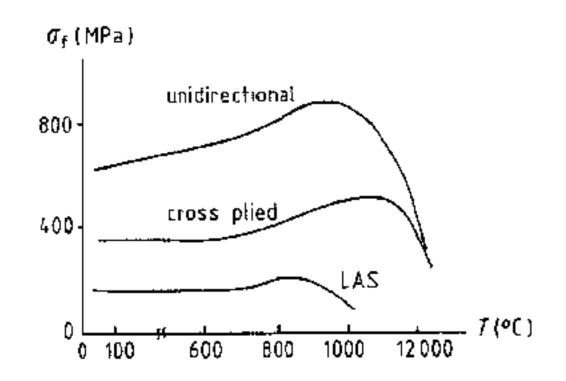


图 5-17 SiC 纤维增强 LAS 玻璃-陶瓷基体的载荷-位移弯曲曲线[根据 Brennan 与 Prewo (1982)]



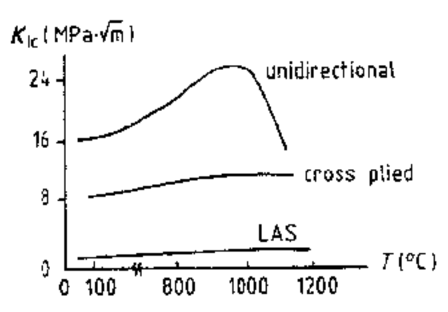


图 5-18 SiC 纤维增强 LAS 玻璃-陶瓷弯曲强度(σ_f)韧性(K_{Ic})与温度的关系[根据 Brennan 与 Prewo(1982)]

形成一层微薄的富碳界面层，会使该类复合材料得到良好的断裂韧性与裂纹偏移能力。Jamet 等(1987)研究了热压 950℃成形的一维 SiC Pyrex 复合材料的界面强度对力学性能的影响。在纤维未经处理条件下，界面结合强度 τ_i 高，复合材料显示脆性。另一方面，当用化学气相沉积法沉积的碳层为 50nm 时，材料的性能得到了改善。界面剪切应力降低(τ_i = 9MPa)，基体微裂纹化发生在 800MPa 范围，断裂行为发生在大于 1000MPa 处。

界面剪切应力，可以采用根据力学测试、压痕或纤维拔出的方法来测量(Rouby 和 Navarre，1990)。采用第一种方法时，基体裂纹间的距离(5-47 式)，裂纹的开度(Marzhall 和 Evans，1985)，以及断裂表面分析，应用(5-51 式)，结合拔出长度影响来考虑的。基于压

痕的方法。纤维是用维氏硬度计压头来压痕(Peres,1988;Benoit 等,1992)。其它包括纤维顶出测试或薄片压缩测试等(Shafry 等,1989)。

· p. 209 ·

遗憾的是,在空气中测试时(图 5-19),复合材料呈现随温度升高弯曲强度有较大的下降,而且试样的受拉侧出现稍微的脆性,受压侧则保持完全纤维状的外观。当测试在惰性环境中进行时,整个断裂表面情况正常。

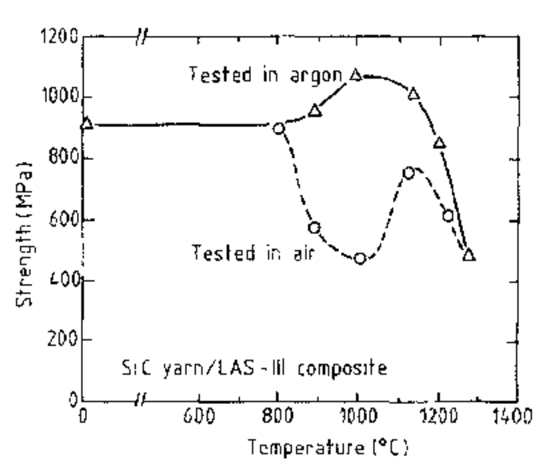


图 5-19 单向 LAS 基 SiC 纤维复合材料在氩与空气中弯曲强度与温度的关系[据 Prewo 等(1986)]

基体与界面的微结构的发展,给予对复合材料的力学性能随温度而变有更深的理解(Larnac 等,1992)。高温下基体发生转变,退火时纤维/基体界面则发展。这种演变,可以通过测量杨氏模量与温度的关系(Cutard,1992),或应用拔出试验来得到(Thouless 等,1989)。表面有碳涂层的 SiC 增强的锂铝硅酸盐,已有的碳层构成了纤维-基体界面低的滑移抗力(τ_i=2MPa),而复合材料表现非脆性特征。

在 800℃空气中热处理时,碳层会被除去,而被氧化硅置换,τ_i 值增至 200MPa,复合材料表现出较脆性的断裂特征。Bleay 与 Scott(1992),用钙铝硅酸盐基体获得类似结果。Ponthieu(1990)提供的一些透射电镜观察表明,碳涂层的存在不足于得到低的 τ_i 值,而 NbC 晶粒导致碳-基体界面产生脆性层故 τ_i 值变小。

到目前为止,对这类复合材料的疲劳特性的研究仍很少(Kervadec 与 Chermant,1991)。Zawada 等(1991)与 Harris 等(1992),测量出刚度或杨氏模量的变化与循环时基体由于裂纹而破坏的关系。

Prewo(1981)测量出单向 SiC 纤维-增强锂铝硅酸盐玻璃陶瓷的应力-应变曲线,同时观察到应力-应变曲线卸载部分的非线性随循环数而增长。这种非线性,是由于脱粘面的失配造成的,卸载时,脱粘面构成部分接触(Talneja,1990)。Talneja 提出一个疲劳寿命图示模型。该图分成三个区域。第一区域机理涉及灾难的纤维破坏,第二区域,由于纤维桥联的基体开裂与不稳定纤维失效,可观察到损坏。第三区域,处于疲劳极限下,基体出现开裂与稳定的纤维失效(参见第 13 章)。

5.2.3 高温陶瓷复合材料

本章所叙述的复合材料,是由耐高温基体制成的,因此它不可能在粘性态下加工。

5.2.3.1 碳-碳复合材料

从历史演变来看,C-C 复合材料是第一个用耐极高温基体制成的,Lamicq 与 Thebault(1985),曾作过详细的评述。含高温纤维的 C-C 复合材料,是通过含碳有机材料的碳浸渍处理以及其后的碳化处理制成的。所制得的材料有良好的韧性,显示它的非脆性特

征，以及对缺口的不敏感性。这就可能在惰性气氛中置于非常高的温度下应用。典型的材料性能如表 5-2。

表 5-2 C/C 层合板典型力学性能

[据 Lamicq 与 Thebault(1986)]

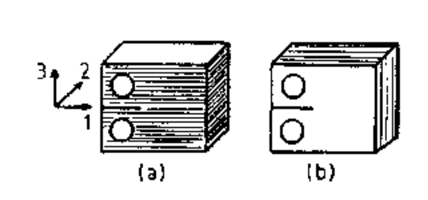
	室温	2000 C
拉伸强度(MPa)	50—100	60 200
压缩强度(MPa)	60 100	80—150
剪切强度(MPa)	10—12(‖)	
	30 35(⊥)	
杨氏模量(GPa)	15—30(‖)	20—50(‖)
	3 10(⊥)	6—15

• p. 210 •

但是，在高于 600 C 条件下，明显的氧化作用限制了该类材料的实际应用。Rousseau 等(1992)，采用多层涂层的方法获得了防护抗氧化的可能。一种由 SiC 与 SiO_2 玻璃填充粘结剂构成的双层膜涂层，由于微裂纹的愈合作用，表现出良好的抗高温氧化性能达 1600 C。在高于 1600 C 条件下，由于 SiC 与 SiO_2 膜层间发生化学反应，所以设计出一种在 SiC 上面以 AlN 与 Al_2O_3 有效涂层的新防护概念，以提供在更高温度下抗氧化的应用。

纤维增强陶瓷的断裂特征，常常显示出非脆性，且荷载位移曲线是非线性的。该特征可以通过裂纹生长抗力曲线来说明。二维碳纤维增强碳层合制件(用 SEP 法制作的)的某些断裂特性结果，表示出两个方面状况。可以观察到增强体取向对材料的断裂韧性的影响。沿着取向(3,1)可以观察到层间的裂纹化。对某一致密化的无增强体的碳制品，材料具有类似的特征。裂纹生长抗力构成一平台，近似 $100J/m^2$(图 5-20)。

在(1,2)方向测试中，出现沿边缘裂纹化，(裂纹面垂直于织物平面)，材料的断裂特性是非线性的，断裂受纤维的加工控制。就该方向而言，裂纹生长抗力相当的高，$R=5000$ J/m^2，在于能量吸收机制发生在裂纹前端的形成区内(图 5-20)。



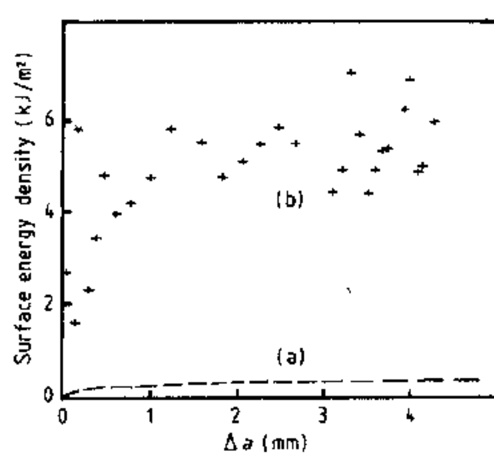


图 5-20 二维 C-C 复合材料增强体取向对裂纹生长抗力曲线的影响。a)(3,2)方向；b)(1,2)方向[根据 R'Mili 等(1990)]

C C(宇航空间用)($V_f=60\%$)的二维及三维材料，是一个很好的拔出机制范例，弱的界面参数(τ_i 及界面剥离开始的临界应力)，导致大的能量耗散的丝束拔出。拔出的长度约 1—1.5m/m。该材料的 R 曲线如图 5-15 所示。

• p. 211 •

三维 C-C(宇航空间用)的破坏中间模型化，是由 Cluzel 等(1992)所发展的。中度尺寸(中间尺寸)被用作损耗的模型。在大尺寸情况下，降解机制被复杂化了，而在中度尺寸条件下，变得简单。中度组元条件的识别，取决于复合材料的类型。二维复合材料被用作损坏单层的堆积的模式。对三维复合材料，中间组元是纤维丝，基体以及界面。中度尺度与最大尺寸间的关系，是通过均一化技术来得到

的。这就有可能实现预期的力学特性的吻合。

5.2.3.2 C-C-TiC 复合材料

陶瓷纤维增强陶瓷复合材料的一个新种类，二维 C-C-TiC，最近已由 Rossiguol 等(1987)所发展，以改善众所周知的二维 C-C 复合材料的性能。碳纤维织物的叠层保持不变，但碳基体部分以 TiC 代替。与二维 C-C-SiC 复合材料相比，二维 C-C-TiC 材料显示出更高热稳定性与抗磨损性能，但抗氧化性能有所下降。其加工工艺是由两步骤的 CVI 构成的。第一步，通过在一预制件中碳的渗透过程，制得碳纤维织物的叠层的二维 C-C 复合材料。第二步，在 950℃温度下以 TiC 沉积叠层件的残留孔隙。已有报道，该类材料具有脆性特征(尽管其复合材料的韧性较同类的单质陶瓷要好)。

5.2.3.3 SiC 基复合材料

为了克服 C-C 复合材料的氧化问题，SiC 则既是非常耐高温、刚性好，且强度高，所以已用于制造 C-SiC 以及 SiC-SiC 复合材料。

不同的加工方法，产生不同的性能结果，已对最终性能作了研究：

——织物衬底的化学气相渗透；

——与碳基体的反应烧结；

——有机硅化合物的液相浸渍与后续热分解成 SiC；

——由纤维增强聚碳硅烷基的 SiC 复合材料进行热加工。

用化学气相渗透 SiC 纤维骨架已制得高抗弯强度的单向与二维增强复合材料(Fitzer 与 Gadow，1986)，化学气相沉积 SiC 纤维增强复合材料显示：同所有 SiC 复合材料相比，有着最大的绝对强度，但是仍然表现出脆性断裂特征。可能是由于 CVD 基的 SiC 纤维与基体间的结合非常强的原故，未能用脱粘吸收裂纹能量。

• p. 212 •

在高模量碳纤维用作增强体的情况下，致密的 CVI-SiC 复合材料，显示出在最大应力下，存在碳纤维与 CVI-SiC 基体间粘结力变化的非弹性变形小区，这可能是由于沉积参数不同造成的。多向增强的 CVI-SiC 复合材料，是由 Naslain 等(1980)提出的。C-C 复合材料，孔隙度约 30%，是以化学气相渗透 SiC 沉积造成的。已报道了弯曲强度为 385MPa 的结果。最近，欧洲推进器学会(SEP)，采用了 Lamicq 等(1986)用化学气相渗透由聚碳硅烧制得的 SiC 纤维骨架的二维纤维增强复合材料，密度约 2400kg/m^3，残余开口孔隙近 10%。在高温下弯曲强度保持不变，而在 1300℃前有时还出现轻微增加(图 5-21)。直到 2000℃强度值逐渐下降到一定值。高温下强度的这种有一定保持力，意示着该种材料，在未到灾难性破坏之前具有抵挡暂时性热的能力。

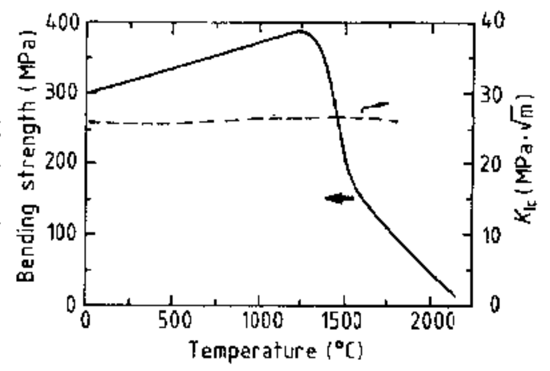


图 5-21 SiC-SiC 复合材料在隋性气氛下弯曲强度、断裂韧性与温度关系[根据 Lamicq 等(1986)]

已经建立非常特定的有关陶瓷材料的断裂与破坏评估的结论。Lamicq 等(1986)通过弯曲测试缺口试样来测定断裂韧性(图 5-21)。报道了断裂韧性值高达 25MPa $\sqrt{m}$ 的结果,但对这些数值,应仔细了解,因为他们出自理论分析,只对各向同性材料是正确的,而对 SiC-SiC 复合材料是不适用的。

损坏的评估,可以通过测量超声波传播速度的变化来得到(Baste 和 Gérard,1987)。根据弹性常数的改变可评定损坏张量组分,因为损坏是各向异性的。此类评估已被用于 SiC-SiC 复合材料。Labon 等(1990)运用基于单位晶格的微观-宏观方法,发展了 SiC-SiC 复合材料的损坏模式。

许多作者(Bouquet 等,1990;Fourvel 等,1990;Navarre 等,1989)测量了 C-SiC 与 SiC-SiC 复合材料的抗裂纹生长曲线。图 5-22 表示二维 SiC-SiC 以及 C-SiC 复合材料的典型 R 曲线。首先,特别是对 SiC-SiC 复合材料,曲线呈锯齿形状,具有大的峰值。该特征与增强体构形有关。对 SiC-SiC 复合材料,纤维束的一半是垂直于裂纹轨迹而且近似地成排。每一排的断裂需要能量的增加则对应于每个峰值。对 C-SiC 材料,R 曲线较平滑,因为纤维束与裂纹面成倾角,而裂纹轨迹单一(Navarre 等,1989)。

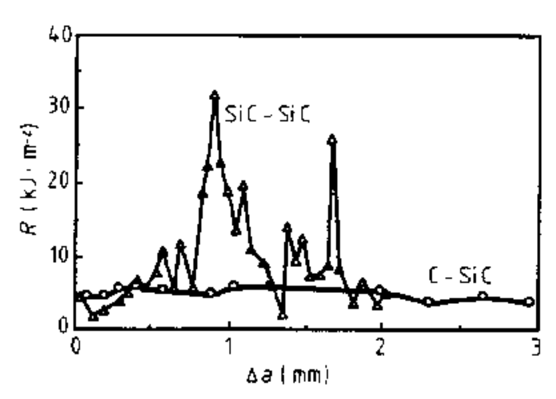


图 5-22　二维 SiC-SiC($V_f=40\%$),C-SiC($V_f\approx30\%$)复合材料抗裂纹生长曲线(相对缺口长=0.4)[根据 Navarre 等,(1989)]

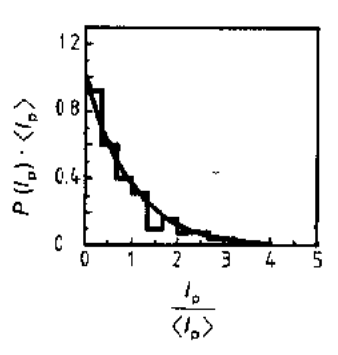


图 5-23　无机纤维拔出长度分布。(概率密度函数乘以$\langle l_p\rangle$与相对拔出长度 $l_p/\langle l_p\rangle$ 作图);SiC-SiC 复合材料实验结果与运用界面模型的($\langle l_p\rangle=1.6\mu m$)理论曲线对比[选自 Navarre(1990)]

· p. 213 ·

然而,值得指出的是,C-SiC 复合材料的平均断裂能比典型的整体 SiC 陶瓷(100 J/m²)明显高得多(5—10kJ/m²)。如在 5.1.5 节所示,像基体微裂化,裂纹桥联,纤维失效,以及纤维拔出的微观机制,决定着 R 曲线特性。从受裂纹桥联控制的用(5-57)式得到的第一阶段(R 值快速增大),对 SiC-SiC 复合材料而言,此值为 490MPa,与 Thouless 及 Evans(1988)的方法计算的结果相一致。

曲线的平台部分吸收了裂纹生长能的大部分,是由于纤维的拔出(见 5.1.5 节)。这对定量地分析裂纹表面是非常有意义的。从理论分析,可以推导出拔出长度的影响,以及通过与试验拔出长度分布的比较来决定界面剪切应力 τ_i。

其分布曲线如图 5-23 所示,与 SiC-SiC 复合材料运用界面模型的理论曲线符合得非常之好,证明 Sutcu 模型(1989)对分析复合材料断裂表面是一个非常有用的工具。

不久前,Jouin(1990),Reynaud(1992)研究了二维 SiC-SiC 复合材料的疲劳特性。在最

大载荷低于单一断裂载荷的条件下，重复加载可以使材料破坏。图 5-24 显示，试样寿命与最大应力疲劳循环的关系。测试是在对 SiC 纤维束的横向编织复合材料的拉伸-拉伸循环下实现的。SiC 的基体用化学气相渗透得到。观察到三个阶段的变化，决定于最大外加应力。(i)试样断裂出现在最初加载时；(ii)经过一定的循环数后，发生断裂；(iii)经过一常规循环量(典型值，10^6)后，未断裂。如图 5-25 所示。最初的应力-应变曲线，有一个典型的形状，是荷载类似于单一测试特性下的反映。接着出现滞后回线，出现面积增大与斜率下降的特征，如图 5-26 所示。疲劳损坏的分析关系到回线的稳定性(刚度)：E_{st}与 E_{ft}分别为加载开始与加载结束时切向弹性模量；E_{su}与 E_{fu}为开始卸载与卸载毕的切向弹性模量。

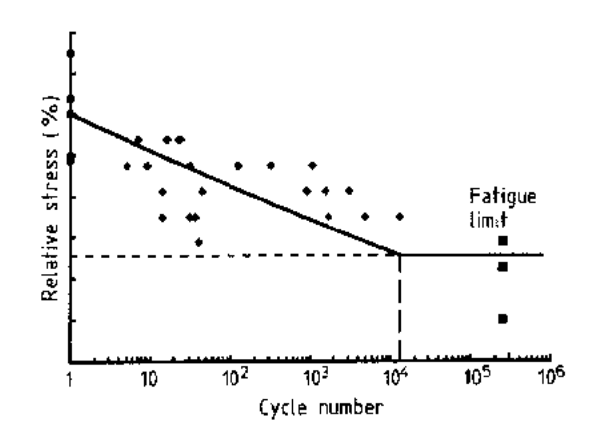


图 5-24 二维 SiC-SiC 复合材料(V_f=40%)寿命简图[选自 Reynaud(1992)]

图 5-25 二维 SiC-SiC 复合材料疲劳变形时的应力-应变 σ-ε 回线[摘自 Reynaud(1992)]

· p. 214 ·

Reynaud 等(1992)提出了一个在循环疲劳载荷下描述损坏评估的模型。基体裂纹与纤维失效主要出现在开始加载时以一平均间距 S_c 与一平均断裂纤维的百分率下发生的。其后，在进一步重复加载作用下，纤维与基体间发生相对运动，界面腐蚀，使摩擦剪切应力从 τ_{t0}降至 $\tau_{t\infty}$。降低值可用下式描述：

$$\tau_t(n) = \tau_{t0} n^{-t} \tag{5-51}$$

图 5-26 回线斜率与疲劳循环数的进展关系[摘自 Reynaud(1992)]

式中，n 为疲劳循环数，t 为表征剪切应力随循环进行而下降直到循环数为 N^* 即 $\tau_t=\tau_{t\infty}$时的参数。当 n 大于 N^*，τ_t 保持恒定(=$\tau_{t\infty}$)，表示无进一步疲劳效应发生。

t 的下降，导致断裂纤维百分率 q 的增大。当临界百分率 q_c 与纤维的韦泊模量为 m_f 时，达到

$$q_c = 1 - \exp[-1/(m_f + 1)] \tag{5-52}$$

便发生断裂。

从(5-51)及(5-52)式，以及从 τ_t 与应力 σ，可以推出疲劳循环数与不同 q 的关系。对低应力(<σ_{fl})时，q 未达到 q_c，不会发生断裂。疲劳极限 σ_{fl}由下式给出：

$$\sigma_{fl} = \sigma_{cu}(\tau_{i\infty}/\tau_{i0})^{1/(m_f+1)} \tag{5-53}$$

式中，σ_{cu}为复合材料疲劳强度。

当应力大于 σ_{fl}时，发生断裂的疲劳循环数 N 为：

$$N(\sigma) = (\sigma_{c,u}/\sigma)^{(m_f+1)/t} \tag{5-54}$$

从下列参数，$m_f=4$，$t=0.1$ 及 $\tau_i=0.4\tau_{i0}$，得到的理论寿命简图与实验结果非常一致（图 5-24）。

陶瓷-陶瓷纤维复合材料的力学性能（尤其韧性）取决于纤维与基体间的结合程度。如果结合太强，复合材料呈现脆性破坏，而较弱界面，纤维拔出显著，韧性明显增大。结合程度取决于复合材料的成形工艺，特别是基体与纤维间界面产物的性质与结构。调整结合力的方法，是将纤维涂复一层薄薄的热解碳层。图 5-27 表示出该碳层存在的一个实例。

• p. 215 •

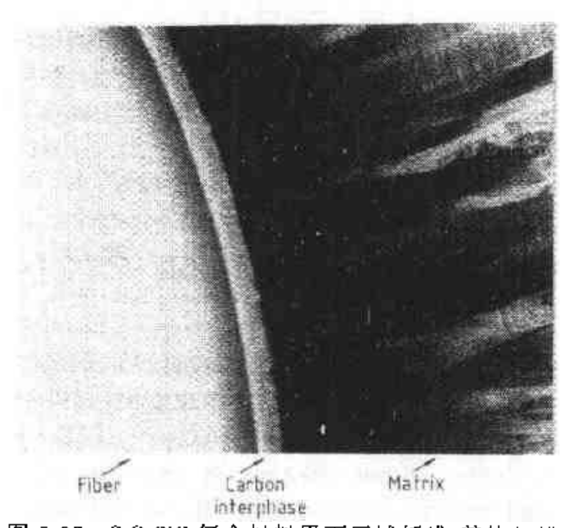


图 5-27　SiC-SiC 复合材料界面区域纤维-基体扫描电镜[选自 Mozdzierz 与 Backhaus-Ricoult(1991)]

通过扫描电镜观察来研究界面区的结构与显微组织，对了解力学特性是必要的。就 SiC-SiC 复合材料而言，SiO_2 的存在是不希望的，因为它不仅大大地降低纤维-热解碳的结合力，而且由于化学反应结果，大大地强化了界面区（Monthious 和 Cojean，1992）。对碳纤维-SiC 复合材料，已确定了断裂的应变与界面热解碳的结构特征之间的关系（Despres 和 Monthioux，1992）。关于抗氧化作用，Filipuzzi 等（1990a，b）曾研究过有热解碳界面的一维 SiC-SiC 复合材料的微结构与化学形成。展示出某些现象的发生：(i)纤维与基体间残余孔隙来源于碳界面相的氧化；(ii)空隙内气相氧的扩散；(iii)SiO_2 层生长穿过基体以及对填充空隙的纤维氧化。如果 SiO_2 膜层间发生连接，则纤维的氧化作用会剧烈下降。应用薄层碳界面相，可产生更高的抗氧化作用。同样，已研究了碳纤维-SiC 复合材料的氧化特性（Berton 等，1990）。应用超声波，Gault 与 Hager（1990）通过测量杨氏模量，研究了氧化行为。碳界面的氧化在约高于 600℃发生，使杨氏模量降低，而 SiO_2 层的生成，约在高于 750℃时，导致弹性模量增大与观察到的热失重分析法实验结果两者相符很好。

由于受 SiO_2 生成所产生的内应力导致基体微裂纹化，同样会导致弹性模量测量的偏差。许多作者（Frety 和 Boussuge，1990；Filipuzzi 等，1990a，b；Navarre，1990），研究了高温氧化效应以及惰性时效处理对力学特性的影响。

结果显示，时效处理持续期间，环境以及原始界面厚度强烈地影响力学特性。图 5-28 示出 SiC-SiC 复合材料在空气中经 10h 不同温度时时效处理后的载荷-位移弯曲曲线的演变。在 20—800℃间，力学特性一直是相似的，但到 1000℃附近，发生"塑性"断裂，而在 1200℃，性能变得更为脆性。用压痕法测得的界面剪切应力，在 1000℃下退火后，τ_i 明显下降，而在 1200℃下再次增大。这些结果要受着纤维-基体结合的修饰影响，是由于碳界

面的氧化以及其后生成强界面的 SiO_2 层。

· p. 216 ·

当测试是以空气中，温度的变化作函数时，抗弯强度与拔出长度在高于 600℃条件下，随时效而下降。这个变化可能与生成 SiO_2 层有关。

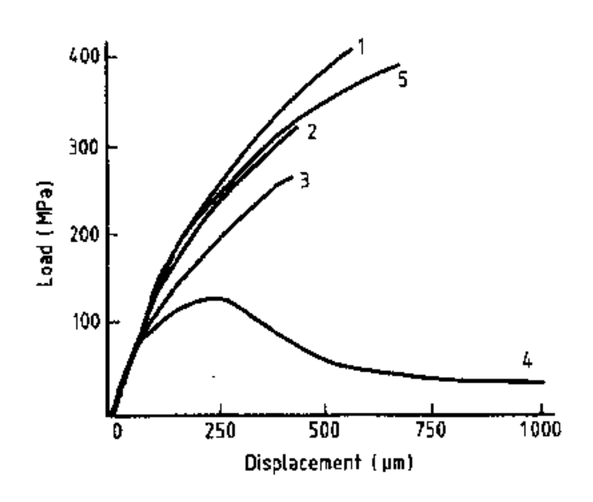


图 5-28 空气中不同温度下时效 10h 后二维 SiC-SiC 复合材料的三点弯曲试验(室温)(1)：20℃，(2)：600℃，(3)：800℃，(4)：1000℃，(5)：1200℃[选自 Navarre，(1990)]

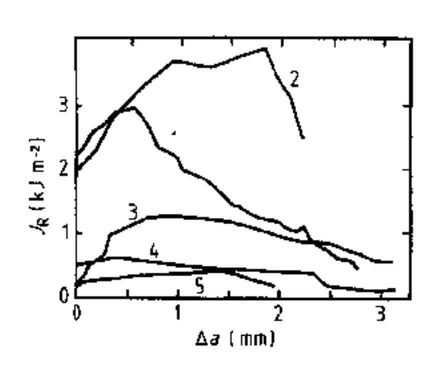


图 5-29 空气中不同温度下测量的二维 SiC-SiC 复合材料的抗裂纹生长曲线(由 J 积分估算的)。(1)：20℃；(2)：600℃；(3)：800℃；(4)：1000℃；(5)：1200℃[选自 Navarre(1990)]

R 曲线(图 5-29)显示高于 600℃下，由于生成更强的界面结合，导致断裂能下降。

同样，观察了在惰性气氛中处理时的变化，可能由于纤维的降解引发纤维-基体结合的变化所致。所以，碳界面的氧化，造成材料结合的薄弱点，但可通过 SiC 与氧化物玻璃涂层，让微裂纹焊合来防护抗氧化。

5.2.3.4 其它基体材料

已经研究了除玻璃，玻璃陶瓷，碳或 SiC 材料之外的纤维-增强陶瓷(Schioler 和 Stliglich，1986；Fitzer，1988)。

采用高压成型溶胶-凝胶技术已制备出碳纤维增强 Al_2O_3 与碳纤维增强莫来石。考察了 SiC 涂复碳纤维的增韧效应在纤维含量为 50%体积时，K_{Ic}从 4 增到 10MPa $\sqrt{m}$，同样亦研究了 SiC 纤维增强 Al_2O_3。

有多种尝试、试图把 SiC 或 C 纤维掺入 Si_3N_4 基体中。Nakano 及 Kamiya(1992)研究了用聚硅氮烷浆液工艺与热压法，制备单向碳纤维增强 Si_3N_4 基及 Sialon 基复合材料。该复合材料显示，室温的弯曲强度以及在 1400℃真空下的弯曲强度，大约 500MPa，动态断裂能在 2—12kJ · m^{-2}之间。Miyoshi 等人在碳纤维芯上，以化学气相沉积 β-SiC，获得有富碳涂层的 SiC 单丝，从而制成 SiC 纤维增强的 Si_3N_4 基陶瓷。

· p. 217 ·

研究了纤维丝束-基体界面摩擦应力，对断裂韧性的影响。对含 15%体积分数而抗弯强度为 600MPa 的 SiC 丝束，其断裂韧性增加达 17MPa $\sqrt{m}$，当界面摩擦应力是涂复丝

束的摩擦应力时。这时,复合材料出现丝束拔出。相反,如无涂层,摩擦应力会很大,而不会出现拔出,韧性增加的不多。Bhatt(1988)研究了 SiC 纤维单丝增强反应烧结 Si_3N_4 的力学性能。

一维与二维复合材料,显示出性能的改善:对含 30%体积纤维的复合材料,室温拉伸强度与断裂韧性分别为 600MPa 与 13MPa $\sqrt{m}$,在空气中测量的强度与温度关系表明,这种关系可维持到 1200℃。在空气中暴露的温度直到 1400℃下,经过 100h 后,测量的室温拉伸强度,显示在 400～1200℃之间有近 60%的强度损失。纤维界面的氧化,以及多孔 Si_3N_4 基体的内部氧化,可能是造成强度降低的原因。Halwes(1991)研究了空气中 1200℃下单向 SiC 纤维-Si_3N_4 复合材料的拉伸疲劳特性,考虑了峰值疲劳应力在低于比例极限(约 196MPa)时并在 5×10^5 周期下的疲劳应力走向。对峰值疲劳应力高于比例极限的情况下,疲劳寿命随应力幅度增大而下降。高温下的疲劳应力低于比例极限情况下,蠕变将是主要损坏机制。高于比例极限,则机械疲劳损坏与蠕变两者影响着试样失效。

Lundberg 等(1990),Lundberg 及 Pejrud(1992),Swan 等(1992),用实验展示出一种有希望制得连续纤维增强 Si_3N_4 的方法,是以 Si_3N_4 粉浆渗透碳纤维,随后热等静压,制得纤维-基体弱结合带韧性的致密复合材料。

类似浆液渗透,但用 Si-Si_3N_4 或 Si-Si_3N_4-ZrO_2 浆液以及 SiC 纤维,并在较低温度(1300℃)下氮化,得到具有明显纤维拔出的韧性复合材料。为了保护纤维-基体界面碳膜,纤维用化学气相沉积法涂上一层 TiC-TiN 层。

在低于 1000℃温度下,通过热解聚硅氮烷来制备 Si_3N_4,同样是一个有希望的方法。该方法简易且是低温操作、可防止化学反应与热降解。

反应烧结纤维增强 Si_3N_4 陶瓷复合材料,以及通过渗透聚合物先驱体来制备材料,可认为是与化学气相沉积或热等静压法相比的一个潜在的生产高强度低成本陶瓷基复合材料的方法。

由于 Si_3N_4 复合材料的优异强度,韧性以及良好的热稳定性,成为高温应用的潜在的候选材料。

5.2.3.5 功能性梯度材料(FGMs)

功能梯度材料,是一类由一个层面到另一层面,从陶瓷到金属,成分渐次变化所组成的复合材料(Sheppard,1992)。这种连续变化,构成了材料性能的梯度变化。例如应用于航天飞机的材料,应经得起 1800℃以及 1300℃的温度梯度的考验。材料必须抗表面氧化,在冷的表面层保持韧性,必须经得起热梯度变化。有不同的工艺方法生产功能梯度复合材料。Sheppard(1992)评述了功能复合材料的最新研究情况,对某些样品作了简要说明。一个三维的碳-碳复合材料掺入 SiC-C 功能复合材料涂层,具有由 SiC 到 C 的成分梯度,显示出比未涂层材料的较好的抗热冲击性能,以及在火箭燃烧器中的良好性能。为了金属与陶瓷的粘接,部分稳定二氧化锆-不锈钢,Ni-MgO、Al-AlN,Ni-Si_3O_4 功能梯度复合材料,可采用粉末冶金法或等离子体喷射法来制造。结合应用燃烧合成的方法,同样可发展 TiB_2-Cu 或 TiC-NiAl 体系。

5.3 颗粒、晶须及薄层复合材料

5.3.1 生产方法

该类材料的主要特征是，能够应用类似单质陶瓷材料那样的方法来加工，即粉末制备，压制与烧结。这是可能的，因为一方面增强体的尺寸小，另一方面是它甚至在烧结要求的高温下也有高度稳定性。但是，由于添加了第二相会带来特殊的问题：

(i)降低致密化；

(ii)第二相的弥散情况；

(iii)两相间的化学反应。

因此，考虑到这些困难，得对陶瓷复合材料的生产方法作或多或少的改进。

(i)在压制粉末中，掺入一种不熔结的硬质颗粒，以降低烧结速度与最终密度，但同样会导致微裂纹生成(Bordia 和 Raj，1986a，b)。Raj 及 Bordia(1984)，评述过基体收缩时，刚性颗粒产生的抑制作用，构成基体内的剪切应力，以及在颗粒-基体界面产生拉伸周向应力。除非剪切应力能被基体内的剪切流所松弛，否则周边应力将成为烧结速度下降的起因。因此，拉伸周边应力的大小以及颗粒对烧结速度的影响，将取决于致密化本征速度的相对值，以及基体内的剪切速度。实际上，这意味着在基体产生高烧结速度的给定温度下，添加的第二相会起到抑止总的致密作用。颗粒-基体界面的最大拉伸周边应力的大小，取决于致密化速率、基体、颗粒尺寸以及烧结温度下基体的粘度。

Raj 和 Bordia(1984，1986)，以及 Bordia 和 Raj(1986a，b)，曾提出普遍唯象粘弹性模型，它是基于两相材料的始发应力，示出受烧结时出现两种不同的收缩，进一步得到松弛。结果显示，界面应力迅速增大到一极限，此后经过一相当于烧结的间隔时间，界面应力被逐渐松弛。模型给出了两个重要的值即最大周边应力与致密化作用，由下式给出：

$$(\sigma_\theta)_{max} = \frac{2-9\beta}{4V_f+9\beta}P_0 \qquad (5\text{-}55a)$$

$$\frac{\Delta\rho(t)}{\Delta\rho_{max}} = 1-\exp\left(-\frac{9\beta}{4V_f+9\beta}\frac{t}{\tau}\right) \qquad (5\text{-}55b)$$

· p. 219 ·

式中，P_0 为本征烧结压力，$\Delta\rho$ 为致密化，定义为随时间而定的基体密度，V_f 为增强体的体积分数。τ 为与单一基体致密化有关的时间常数，以及 β 定义为致密化速度与剪切速率之比。由于张应力所诱发的致密化下降，可以通过如下的途径来克服：①增大烧结驱动力，即通过调节烧结时间、温度以及加压来阻止诱发应力；②改善晶间相。因此，加压烧结，热压(HP)，热等静压(HIP)或气相压力烧结，都有助于致密复合材料的加工。热等静压，尤其适用于纤维增强，如晶须，其致密化可能非常关键。非致密晶须复合材料，已成功地通过无压烧结实现致密化。

Bordia 公式表明，许多有益的措施是可以通过降低基体的粘性来达到的，如已通过添加能与基体生成低熔点相的烧结助剂来实现液相烧结。为此，加入细分散体有助于气相压力低于本征烧结压力，使有可能制成接近致密 SiC 晶须增强的 Si_3N_4 复合材料(图 5-30)(Olagnon，1990；Yonezawa，1989，Hoffmann 等，1988)。该压力对 Al_2O_3 基构成的颗粒复合

材料约为 0.5--2MPa(Bordia 及 Raj,1985)。

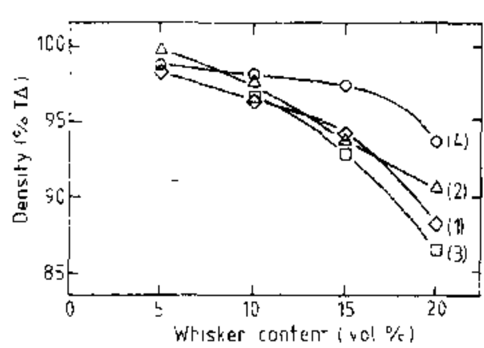


图 5-30 SiC(W)-Si_3N_4 复合材料晶须含量与烧结密度关系(文献汇编) (1)、(2)Hoffmann 等(1988);(3)Yonezawa 等(1989);(4)Olagnon(1990)

(ii)第二相分散的均匀性,同样是一个引起两类困难的重要问题。首先,第二相颗粒分散差,会导致烧结粉末的不均匀性,由此造成局部的差异、诱发应力、以及类似上述的裂纹。许多研究指出,当致密化成为制约因素时,第二相分散这个问题是关键性的。颗粒分散差,同样会在烧结体的力学特征中扮演一个重要角色,或是诱发内应力,或是生成非增强基体变质区,甚至可能形成团聚体(簇)成为组分破坏源。应该注意的是,存在的簇,在晶须复合材料中,特别地危险,因为它们可能是大尺寸的。因此,在已发表的文献中,许多强度的负结果,可归结由于不均匀分散体造成的。对晶须填充物研究表明,长宽比不应超过 10--30,以避免任何经常是难于消除的团聚(Milewski,1986)。为了改善分散过程,可采用液相混合以及如泥浆浇铸、压力铸造成型,以及在小范围内用塑性成型方法来实现。基于泥浆浇铸的方法,保持颗粒的分散优点,直到压制成形,可以得到分散良好的高密度复合材料。这已为许多事实所充分说明,泥浆浇铸,是唯一制得高密度晶须复合材料的方法。

• p. 220 •

(iii)由于要求非常高的温度,以克服两相材料的致密化的下降从而引发了化学反应。有些反应,会在基体与颗粒界面间产生强的键合,从而阻碍任何增强作用。这在晶须复合材料中,已得到证实,复合材料的韧性,强列地受界面强度制约。

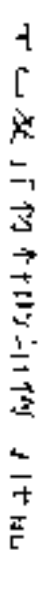
化学反应同样会降低增强作用,如在 SiC 晶须-Si_3N_4 复合材料中,烧结时,随着氮气压与温度的变化,会产生或是 SiC 的氮化,或 Si_3N_4 的分解(Olagnon 等,1991a,b)。

5.3.2 相变增韧陶瓷

许多实验证据表明:陶瓷中存在 ZrO_2 有相变增韧现象。如 5.1.1 节指出的,断裂韧性增大,是由于 ZrO_2 的 t→m 相变,同时需要保留 t-ZrO_2。为了保留 t-ZrO_2,可以通过不同类型的微结构来达到(Claussen,1984)。如图 5-1 中复合材料 A,它可以在 t 区域得到致密,而且,如果它的晶粒小于 t→m 要求的临界尺寸,则可得到单相(t-ZrO_2)陶瓷,该显微组织被认为是四方 ZrO_2 的多晶(TZP)。复合材料 B,该陶瓷是在 t+c 相区域烧结的,而且可以得到由 t-ZrO_2 与 c-ZrO_2 组成的显微组织。复合材料 C,烧结产生于立方相区,在 t+c 区域,通过一特殊处理,t-ZrO_2 即沉淀在立方相基体中。这些材料,被认为是部份稳定 ZrO_2(PSZ)。ZrO_2 颗粒在陶瓷基中的分散,不同于单相 ZrO_2 陶瓷,这些材料,叫做 ZrO_2 弥散陶瓷。此类复合材料的一个实例是图 5-31 表示的 ZrO_2 增韧 Al_2O_3(ZTA)显微组织。同时已得到多种其它的 ZrO_2 增韧陶瓷(ZTC)的显微组织图(Claussen,1984)。

5.3.2.1 ZrO_2 颗粒尺寸与量的影响

如 5.1.1 节所见到的,韧性改进与四方相晶粒尺寸有直接关系。在部分稳定 ZrO_2 中,



沉积相颗粒尺寸取决于烧结及固溶处理后的时效状况。韧性的急剧减退，发生于沉积相尺寸正好大于临界尺寸 d_c；这时 t→m 相变，成为自发且有益于相变的四方沉积相的量在降低。

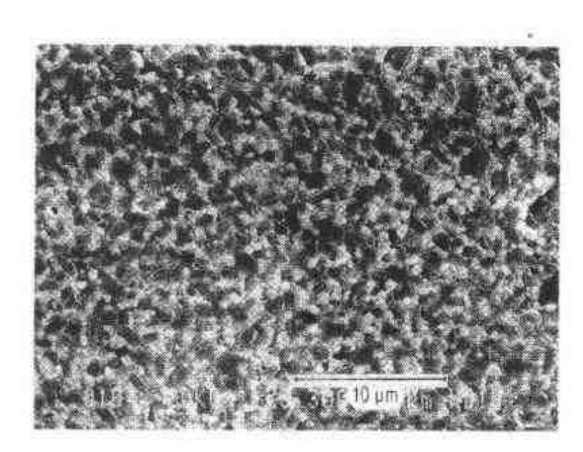


图 5-31 ZrO_2(30%vol.)增韧 Al_2O_3(ZTA)的显微组织[根据 Jorand(1991)]

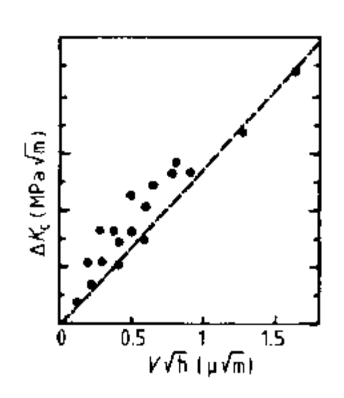


图 5-32 Ca 及 Mg-PSZ(部分稳定氧化锆)的相变区大小、t-ZrO_2 体积百分率与断裂韧性增量 ΔK_c 关系[根据 Swain 等(1983)]

5-7 式预示，由于 t→m 相变的韧性增量，取决于相变颗粒体积分数以及相变区宽 h。用 X 射线、光学、扫描电镜或拉曼法光谱测出的相变区宽在 1—15μm 间。图 5-32 表示实验结果与(5-7 式)很好地相一致。

• p. 221 •

正如前文相变增韧模型预测的(5.1.1 节)，其 R 曲线特性如图 5-33 所示。对高含量 t ZrO_2 沉积相(峰值时效的)，Mg-PSZ 最明显的 R-曲线特性出现在裂纹扩展的最初 50μm 处，正如用图 5-2 模型所预测的。对大的单斜晶沉积相的过时效的 PSZ 材料，R-曲线特征变化较小，且延伸超越大裂纹范围。这种效应可能造成裂纹岐化与裂纹微开裂(Swain 和 Hannink，1984；Swain 等，1983；Saadaoui，1991)。

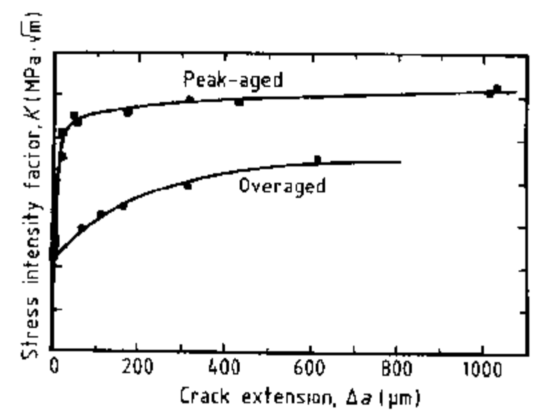


图 5-33 峰值时效与超时效 Mg-PsZ 的 R 曲线[根据 Swain 及 Hannink(1984)]

Claussen 研究过颗粒尺寸对 ZTA 韧性的影响。随着增加 ZrO_2 颗粒的体积分数，断裂韧性有一个最大值，该最大值出现在较小颗粒尺寸与较高体积分数的情况下。该特征与 5.1 节所描述的微裂纹化相变增韧理论预测相符。

已经测定出不同的无压烧结或热压 ZTA 复合材料的断裂能(G_c)(Orange，1992；Orange 等，1992)(表 5-3)。无压烧结材料在达 15%体积 ZrO_2 时，G_c 几乎不变。而热压材料，G_c 在 ZrO_2 为 10%体积时有一极大值。

在无压烧结材料中，以及在含 10%ZrO_2 的热压材料中，观察到的 G_c 增大主要认为是应力诱发相变增韧机制，正如用四方相的相对量所显示的那样。这些结果与 5.1.1 节所提供的理论模型是一致的。高于 15%体积纯 ZrO_2，四方相的相对量明显的降低，而微裂纹增

表 5-3　ZrO_2 增韧氧化铝材料的断裂能

组成	A	A5Z	A10Z	A15Z	A20Z	A20Z1Y	A20Z2Y	A20Z3Y	A45Z3Y
vol% ZrO_2	0	5	10	15	20	20	20	20	15
mol% Y_2O_3	0	0	0	0	0	1	2	3	3
PS Mater.									
G_c (Jm^{-2})	4.	86	80	95	98	88	120	72	390
Q_t(%)	0	98	48	20	15	33	95	98	96
HP Mater.									
G_c($J \cdot m^{-2}$)	50	160	250	115	102	117	270	194	576
Q_t(%)	0	96	82	23	7	30	97	100	99

注：Q_t 为相对四方 ZrO_2 的比率。

韧可能成为有效的机制。微裂纹增韧不像相变增韧那样耗散能量。

在相变韧化机制成为主要的条件下，部分稳定 ZrO_2 材料韧性增量与(5-7)式相符(Green 等，1989)。

5.3.2.2　溶质含量的影响

已研究了含 20% 体积 ZrO_2 增韧的 Al_2O_3 材料中加入 Y_2O_3 的影响(表 5-3)。认为：随着稳定剂 Y_2O_3 的加入，亚稳的四方相含量相应增多，这表现在马氏体相 M_s 的下降或临界直径 d_c 的增大。因此，应力诱发相变增韧效应，成为对含 2% 分子 Y_2O_3 陶瓷的微裂纹韧化与增大断裂能值起着主导作用(式 5-13)，M_s 达到测试温度条件下，$\Delta G_{t\to m}$ 趋于 0。如果 Y_2O_3 含量大于 2% 则 $\Delta G_{t\to m}$ 增大，从而，使激发相变所需的临界应力 σ_c 下降[(5-13)，(5-10)，以及(5-12)式]，四方相亦趋于稳定。

如(5-10)式表示的，内应力是由于颗粒与基体的热收缩造成的，因此，有效的临界相变应力 σ_c^0[(5-11)式]，应取代(5-9)式中的 σ_c，则在 $\sigma^0_c=0$；即 $\sigma_R=\sigma_c$ 时，会发生自发相变。式(5-10)给出，σ_R 随 ZrO_2 的体积分数而增大，对某一临界体积分数 V_c 时，$\sigma_R=\sigma_C$。因为 σ_c 随 Y_2O_3 含量而增大，即 V_c 亦随 Y_2O_3 含量而增大。

所以，如式(5-9)预测的，对一给定的 Y_2O_3 含量范围 ZrO_2 可增加 Al_2O_3 的韧性，并随 V 而增大，但当 $V \geqslant V_c$ 时，降低了 t-ZrO_2 体积分数及韧性，使之发生自发相变($\sigma_R=\sigma_c$)。因此韧性显示出与 V 的关系有一个最大值。正如所预期的那样该最大值随 Y_2O_3 含量而增大。从式(5-10)，可以求得 σ_c 与 Y_2O_3 含量关系。Y_2O_3 含量高于 2%mol 时，ZrO_2 颗粒在裂纹的应力范围内是不发生相变的，因此，K_{Ic} 下降。对一给定体积分数的 ZrO_2，$\sigma_c^0=\sigma_c-\sigma_R$，可能诱发相变，相对韧性比 $\Delta K_c/K_c$，对有效的临界应力，正如式(5-9)所预测的，是呈倒数的。

5.3.2.3　温度影响

TZP 与 ZTA 复合材料的温度与力学性能关系，如图 5-34 所示。对所有 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 复合材料 ZTA，K_{Ic}(或断裂强度 σ_f)随温度增加而下降。但是，K_{Ic} 下降速率，取决于基体复合作用以及材料的韧化机制。Y-TZP 类材料，室温下有极高的韧性值，但在达到约

600℃的较高温度下，急剧下降。该温度相当于不发生相变增韧的临界温度。相变的化学自由能 ΔG 等于 0。

· p. 223 ·

对 45%体积 ZrO_2（3%mol Y_2O_3）的 ZTA 复合材料(A45Z3Y)，相变增韧是主要增韧机制。在 TZP 中，观察到类似的温度关系：即室温时性能有大的改进，而随着温度升高，断裂韧性急剧下降。

含 20%体积 ZrO_2 的非稳定化复合材料(A20Z)，微裂化增韧机制是主要的增韧机制，尽管室温下的性能并非甚佳，但直到 800℃，韧性与温度关系不大。该结果表明：微裂纹化增韧与温度无关。

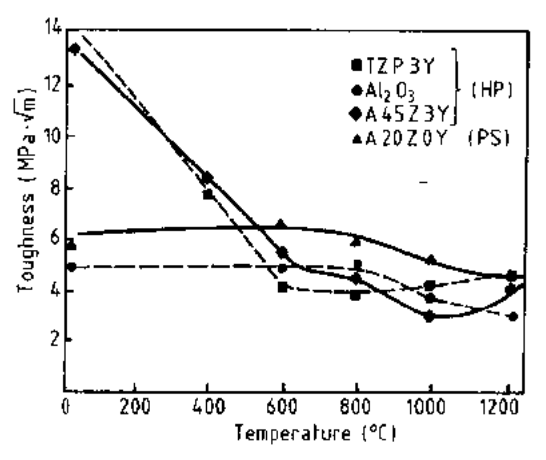


图 5-34　热压与无压烧结 Al_2O_3、TZP 与 ZTA 复合材料断裂韧性与温度关系[据 Orange 等(1988)]

通过加入 2%mol Y_2O_3 实现 t-ZrO_2 的稳定作用。另一方面，应力诱发相变增韧成为主导因素，K_{Ic} 随温度下降。在其它 ZrO_2 增韧的陶瓷中，同样观察到温度与韧性类似关系。(5-11)式很好地表达了温度对韧性的影响。ΔK_c 正比于 $(T-M_s)^{-1}$，K 在达到 $T\approx M_s$ 的最大值前，随 T 的下降而增加。当 $T<M_s$ 时，自发相变发生，导致韧性下降。

Y-TZP 材料显示出在温度范围 200—300℃内，并在潮湿环境下，随 m-ZrO_2 含量的增大，性能下降。这种退稳定化作用，取决于晶粒尺寸，细小晶粒的材料，降解较小。在有水存在条件下，该降解与时效关系的机制，仍然是目前讨论的主题(Green 等，1989)。

t→m ZrO_2 相变，包含着体积的增大，而且当相变只在近表面处发生时，它将增大对表面的压缩。该压缩应力在烧结后的冷却期，得到扩展，由于在接近自由表面处，存在各向同性约束。压缩表面层的厚度，随磨损状态而增加，导致 ZTC 的断裂强度明显增大。在低于表面 10—100μm 深处，压缩应力达≈1GPa。为了得到最大益处则相变区的厚度应大于临界缺陷尺寸。许多其它的性能改善，都可以通过 ZrO_2 增强体得到。Becker(1981)对 Al_2O_3-ZrO_2 类复合材料研究指出，抗热震性极大地提高。ZrO_2 量低于 15%体积时，其中约 80%ZrO_2 是四方相。材料达到峰值强度时(11.5%体积 ZrO_2)，可使抗降解的强界 ΔT_c 达最大值，这是与抗热震模型是一致的。TZP 或 ZTA 材料的热疲劳特性亦得到改进(Orange 等，1992)。ZTC 同样显示，抗慢裂纹生长的能力增长。

同其它陶瓷材料相比，ZrO_2 工程陶瓷具有改善陶瓷耐磨性能的综合性能(Stevens，1986)。

· p. 224 ·

5.3.2.4　强度-韧性关系

脆性陶瓷的强度 σ_f 与韧性间的关系是

$$\sigma = 常数\, K_c \sqrt{a} \tag{5-56}$$

式中，a 为临界缺陷长度。

按此关系式，对一恒定缺陷尺寸，由于降低了 σ_c，σ_f 将随 K_c 增大而增大[式(5-9)]。但是当 $\sigma_f=\sigma_c$ 时达到峰值，随着剪切带内出现的非弹性变形，另一增韧机制同时发生

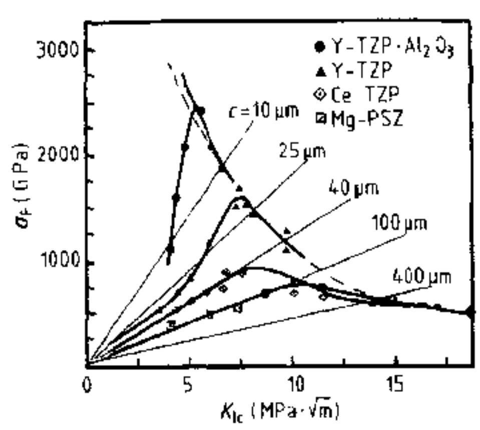


图 5-35 ZrO_2 增韧复合材料的断裂韧性与强度的关系[根据 Tsukuma 等(1988)及 Swain(1985)]

(Swain,1985)。因此,材料的强度,受"屈服"限制($\sigma=\sigma_c$),减小缺陷尺寸则有更高峰值强度。图 5-35 再现了试验结果的扩展图。Mg-PSZ 与 Ce-TZP 因为大的缺陷尺寸,呈现高的断裂韧性值与低的强度。对比 Y-TZP 与 ZTA,由于小的缺陷尺寸,显示极高的强度与低的断裂韧性。

本节结果显示,基于 TZP,PSZ 与 ZTA 的材料是良好的,类似结果,同样可以在许多 ZTC 材料或 ZrO_2 弥散陶瓷(ZDC)中出现(Green 等,1989)。

5.3.2.5 莫来石-ZrO_2

ZrO_2 同样可用来增补莫来石基体。

目前已研究了两种不同工艺路线。一是采用莫来石与 ZrO_2 粉末的经典分散法,其次是采用锆石与氧化铝混合物的反应烧结法转变成 ZrO_2 加莫来石(Moga 及 Osendi,1983;Anseau 等,1983;Leriche 等,1988)。

在第一种方法中,加入的 ZrO_2 促进烧结与防止反常的莫来石晶粒生长。ZrO_2 被认为是起着促进晶界的净化作用,尤其是限制玻璃相从莫来石-莫来石界面上析出。

第二种方法,带来使用低成本基体材料(锆石)的益处,但会生成一种由两种不同类型的 ZrO_2 颗粒构成的特殊显微组织。球形的内晶粒尺寸是小的,多面体晶粒尺寸是大的,工艺方法对产品最终性能影响很大,但莫来石产生的相变,远远不同于在氧化铝中发生的相变,这是由于基体的杨氏模量与热膨胀系数较低所致。此外,还发现 ZrO_2 与莫来石间存在的固溶体。最后,在反应烧结材料的情况下,测量的临界颗粒相变(1.2μm)是良好的。已测得韧性在 4—5MPa $\sqrt{m}$ 间,断裂强度为 300—500MPa。

· p. 225 ·

增韧机制是复杂的,但不同研究结果表明,与相变无关的增韧机制也起着重要作用(Orange 等,1985;Torrecillao 等,1990)。从而,含有大量单相成分的复合材料,藉助微裂纹化是获得主要增强的方法。相变机制似乎并未扮演一个重要角色。

5.3.3 晶须复合材料

晶须是单晶纤维,其长径比约 10,微小直径范围,10—0.1μm。晶界的存在,以及高的纯度,带来许多有诱惑力的特性。即使在高温下也能表现出良好的化学稳定性。由于晶界微小,所以产生的缺陷也小,因而具有高拉伸强度。但是,由于试验困难所以数据稀少,对于相对较大的晶须($\phi=6\mu m$),测量出的平均强度值约 8GPa(Petroric 等,1985)。值得注意的是,这个数值比观察到的致密陶瓷强度高一个数量级,比连续纤维强度高 4 倍。此外,化学的稳定性,促使它们在高于烧结温度条件下,仍能保持原强度值。

有多种类型的晶须可用于增强陶瓷,包括 SiC,Si_3N_4 与 Al_2O_3,但只是前者得到广泛发展与试验。可应用的许多不同尺寸的晶须具有相对大的平均长径比,达 30—50。但长度与直径的影响,一般的范围是相当宽的。因此,最广泛使用的是直径约 0.3μm 的细晶须。

许多显微组织研究指出，晶须存在缺陷，如平面缺陷或包括孔洞。因此，常常显示出一个无规则螺旋状的表面，它使基体把晶须夹住，起到着力点的作用，阻止任何拔出机制的作用。

从不同的工艺方法中得到的不同的复合材料织构表明，晶须具有明显的各向异性。由于晶须引起致密化下降，从而制备此类复合材料常用热压(HP)方法。因此，大部分结果表明，复合材料中的晶须在平面内是呈无规则取向的。这与泥浆浇铸法成型的情况相同，即平面内无规则取向的晶须平行于滑移物界面。在这种情况下，由于结构是在生坯形成阶段构成的，因此无论采用那种烧结法最后的各向异性能够保留下来。

应用挤压法，制备称之为一维复合材料的生坯(图 5-36)，促使晶须沿着挤压轴方向排列。



图 5-36 泥浆浇铸并在 1MPa N_2 下加压烧结制得的 20%SiC(W)-Si_3N_4 复合材料的光学显微相图。显示平面内晶须呈无规则取向

尽管这是较困难实现的，但是通过粉末制备以及无压或热等静压(HIP)还是可以得到一个宏观的各向同性实体的。显微组织所观察到的各向异性结构，同样为韧性与强度测量的结果所证实。例如，对 SiC(W)-Al_2O_3 复合材料，测量的结果表明，当裂纹面垂直于晶须面要比平行于晶须面时韧性与强度均提高 50%(Becher 等，1984)。同时 SiC(W)-Si_3N_4 的最大韧性值，也是在测量裂纹垂直于排列的晶须方向得到的(Kandori 等，1987)。

• p. 226 •

晶须常用于增强 Al_2O_3 以及 Si_3N_4，而较少用于莫来石，ZrO_2，玻璃或其它材料。Si_3N_4 及 Al_2O_3 基的复合材料表示出不同的特性。由于 Al_2O_3、SiC 与 Si_3N_4 的热膨胀系数分别约 9×10^{-6}，4.5×10^{-6}及 3.1×10^{-6}，因此，SiC 晶须在 Si_3N_4 中是受拉伸的，而在 Al_2O_3 中是受压缩的(Pradel 等，1990)。这是由 X 射线衍射技术测量复合材料中的应力值的试验所证实。

• p. 227 •

5.3.3.1 SiC-Al_2O_3 复合材料

对于 Al_2O_3 基体情况已得到效果明显的增强体。室温条件下，观察到强度与韧性同步增加的近似规则(图 5-37)。已记录到韧性值大于 9MPa $\sqrt{m}$ 的结果，意味着含 20%-30%体积的晶须复合材料比基体材料的韧性值增大 1—2 倍。此类复合材料，是由 0.3—0.6μm 的细直径晶强制成的。得到的类似晶须增强作用表明，明显地与基体中晶须分散

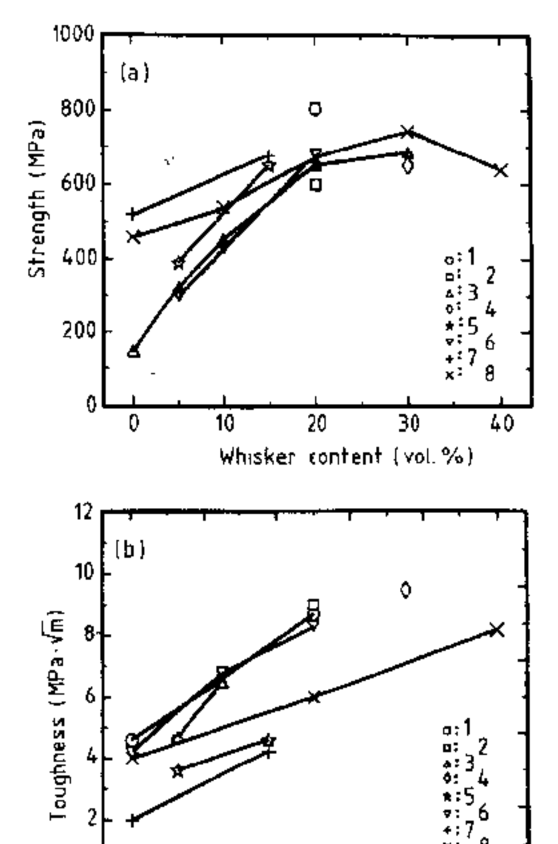


图 5-37 不同 SiC(W)-Al_2O_3 复合材料的韧性与强度数据文献汇编[根据(1) Becher 及 Wei (1984);(2) Wei 及 Becher(1985);(3) Tiegs 及 Becher(1987);(4)Homeny 等,(1987);(5)Porter 等,(1987);(6) Becher 等,(1986);(7) Govila (1988);(8)Lio 等,(1989)]

以及复合材料总体致密作用有关。为此目的,此类材料,一般地采用热压,以期达到密度接近理论值。

晶须的长度与直径的重要性,还不十分了解,而只是少量的研究涉及到。Back 等(1989),用实验证实了 Al_2O_3 基体中 9—18μm 范围的较长晶须的好处。强度与韧性虽同时增加但仅为中等,强度只是在 380—560MPa 范围,韧性只在 1.7—5.3MPa $\sqrt{m}$ 范围。不同的作者考虑断裂表面得到的结论是,较长的晶须拔出较多。

但是,其它的研究(Tiegs 及 Becher,1987)则认为,磨碎的晶须的好处在于降低了晶须的长度,有利于得到较高的生坯密度与最终密度,以及晶须分散得更好。此外,从裂纹桥联与裂纹偏移的增强理论分析指出,长度与 15μm 晶须可获得最佳韧性。

晶须直径的影响已有更详细的阐明,裂纹桥联效应的理论分析指出,大直径的晶须,有明显的增韧作用,因为大直径的晶须加速脱粘。但是由于 SiC Al_2O_3 系统严重的热膨胀失配,太大的直径晶须反而造成增强体周边诱发微裂纹化(Tuffe,1991)。因此强度下降,该系统的最佳结果是晶须直径小于 1μm。

裂纹偏移与裂纹桥联成为主要增韧机制。由裂纹桥联形成的增韧量值,在桥联区末端,受到裂纹开度的制约。该机制的实验数据已为透射与扫描电子显微分析所证实。但对最大脱粘长度为 1μm,即大约晶须直径,仅发现约 10μm 长度的桥联区(Rödel 等,1991)。尽管这可能明显有益于增韧,但不是所期望非扩展的 *R* 曲线,即跨越大的裂纹伸长,只是基于晶须桥联。然而,在 SiC(W)-Al_2O_3 复合材料中,极少发生的滑移 R 曲线效应已经记录下来(Lio 等 1989;Jenkins 等 1987)。V 形缺口试样记录的稳定的裂纹生长,表明极明显的与热压温度有关。过高的温度,导致裂纹呈现不受晶须偏移影响的脆性材料。SiC(W) Al_2O_3 的复合材料的高温强度在约 1000℃下,有一轻微的改善。断裂强度,即使在像空气那样的氧化环境中,仍能保持优良。但高于这个温度,由于存在粘性流,诱发不同断裂机制。可观察到类似于纯 Al_2O_3 强度的下降。此外,因为掺入的晶须阻碍了致密作用,因此,需要加入烧结助剂。而且,由于晶须表面多半存在 SiO_2,与基体相比,增加了复合材料界面的玻璃相的量(Becher 等,1988;Govila,1988)。因此,在高温下可以观察到扩展缓慢的裂纹生长。

• p. 228 •

5.3.3.2 $SiC(W)-Si_3N_4$ 复合材料

虽然最佳材料的最终韧性与在 Al_2O_3 中得到的相似，但 SiC 晶须增强的 Si_3N_4，却产生更为矛盾的结果。从最近文献数据汇编成的图5-38看出，韧性对工艺缺陷不同的结果不太敏感。可以清楚地看到，增强作用不如在 Al_2O_3 中的情况，同时用高起始韧性的基体，可以获得最大最终韧性。值得注意的是，宽范围的基体韧性，以及 Si_3N_4 的特殊性，显示确定的加工方法决定着显微组织。某些结果显示，随着晶须的加入韧性反而下降。强度数据(图5-38)更为缺少。增强似乎与韧化无关，而且许多实例表明强度明显下降。要了解这些特性要求重新考虑这些基体的显微组织。

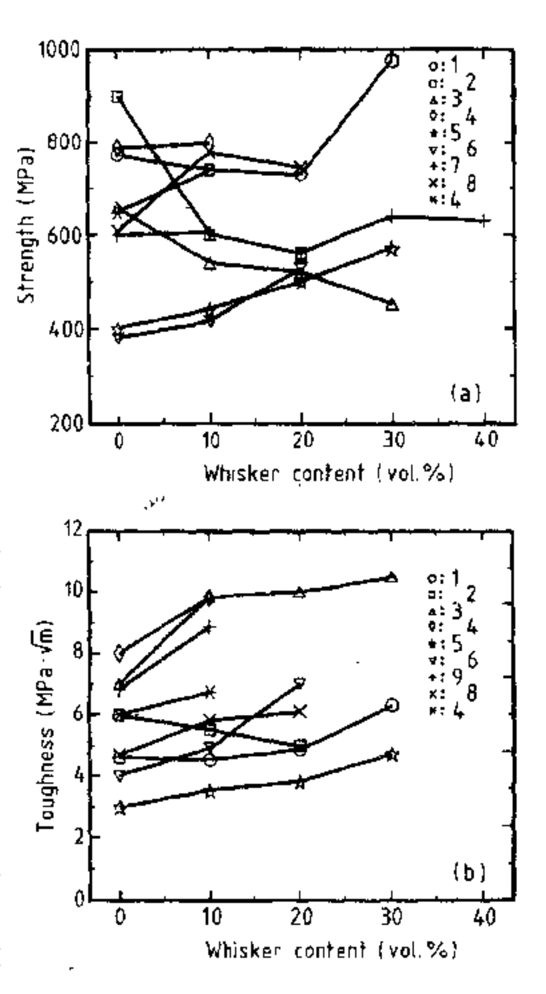


图 5-38 $Si(W)-Si_3N_4$ 复合材料的强度与韧性数据的文献汇编摘自(1)：Buljan 等(1987)，(2)：Lundberg 等(1987)，(3)：Shalek 等(1986)，(4)：Kandori 等(1987)，(5)：Takemura 等(1987)，(6)：Singh 等(1988)，(7)：Hayami 等(1986)，(8)：Akimune 等(1989)，(9)：Braue 等(1989)。

作为高度共价材料的 Si_3N_4，自扩散性极小，因此，即使在高温与压力下，没有烧结助剂是很难致密化的。烧结助剂如 Y_2O_3，Al_2O_3，CeO_2，MgO 等加入到 Si_3N_4 粉末中，通过与常常存在于 Si_3N_4 颗粒周围的 SiO_2 层反应，生成低熔点的三元相，以液相烧结实现致密化。由于烧结助剂一般的加入量为 5%～10%，因此，在 Si_3N_4 晶粒周边，存在一个重要的晶间相(常常是玻璃态的)，Si_3N_4 有两种多晶相，α 相(低于 1400℃时稳定)及 β 相。材料的最终的显微组织，同原始粉末的 β 含量有直接关系。烧结含有主要为 β 相的粉末，会得到由等轴 β 晶粒构成的最终材料。当原始粉末含有高比率的非稳定 α 相时，促进了溶解反应，同时再结晶导致长径比反比于原始 β 相含量的针状 β 晶粒(Lange，1979)，提出了表示长径比的 R 与原始粉末含量之间的下述关系式：

• p. 229 •

$$R = 1 + \alpha/\beta \tag{5-57}$$

上述的晶粒直径，同样可能是不同的而且超越一宽度范围，这取决于烧结条件、时间、温度以及液相特征。有报道，长径比大于 10 的晶粒，直径在 0.3～0.6μm 间。这些具有不同显微组织的晶粒，导致韧性有很大的差别，从等轴晶粒的 3MPa $\sqrt{m}$ 到高长径比大晶粒的 12MPa $\sqrt{m}$，而且以与前述晶须复合材料相同的机制来增强。这种自增强的术语，是在某种情况下才使用的。

如果人们忽略了 shalek 等人(1986)以大直径晶须取得的结果,以及 Kandori 等人(1987)以排列的晶须取得的结果,则多数系统的增强体是以低韧性材料得到的。虽然 Si_3N_4 中晶须的掺入强烈地抑制着晶粒生长,同时使复合材料的性能不可能得到具有大晶粒基体的贡献。因此,复合材料的韧性,是基体的韧性降低与由于晶须提供的增韧作用之间竞争的结果(Olagnon,1990,1991b;Becher,1991)。随着 SiC 掺入 Si_3N_4 引起的另一困难是如 5.3.1 节中所指出的晶须性能退化或增大界面强度的可能的化学反应,上述反应强烈地受晶须上杂质的影响,因此不同来源的晶须,会造成复合材料性能的主要差异以及造成晶须性能退化(Bradley 等,1989)。然而,其它作者曾经用不同来源的 SiC 晶须观察到相似的增韧效果。这再一次显示出 Si_3N_4 基体结构与最终增强作用的重要关系。

断裂表面分析表明:在 SiC(W)-Si_3N_4 中的拔出,比 Al_2O_3 基体的拔出长度要小,而且常常可归结于存在较强的界面。虽然对增韧来说,这是有害的原因,由于 SiC 与 Si_3N_4 间杨氏模量的明显差异。所以当载荷传输时,可能会出现一定的强度增加(Kandori 等,1987;Olagnon 等,1991a,b)。晶须尺寸对增强影响的分析研究尚无明确的结果。然而,由于热膨胀系数失配的痕迹使 Al_2O_3 基体不产生微裂纹。因此,理论分析推荐可考虑大直径晶须,用 6μm 大直径晶须可得到最大的韧性。

SiC(W)-Si_3N_4 复合材料的高温强度类似于基体,即加入烧结助剂来促进致密作用与高韧性都不利于高温力学性能。纯 Si_3N_4 显示出强度与温度无关的状况,采用热等静压和严格的加工,可以得到高密度,但不幸的是,得到却是低韧性结构(3MPa $\sqrt{m}$)。但纯 Si_3N_4 中掺入晶须可增加约 70%的韧性,而直到 1400℃强度也没有下降(Pezzatti 等,1989)。

• p. 230 •

5.3.3.3 多重机制

为了进一步改善韧性,发展了晶须复合材料不同的韧化机制。这个设想的基本点是,将整个韧性分解成基体韧性加晶须韧性,或许加另一个增强体

$$K_{\mathrm{f}} = K_{\mathrm{f}}^{\mathrm{m}} + \Delta K_{\mathrm{f}}^{\mathrm{W}} + \Delta K_{\mathrm{f}} \tag{5-58}$$

该类型的边界条件,类似于 SiC(W)-Si_3N_4 复合材料所观察到的,即把基体制成高韧性,以便以类似的韧化方式,得到较高的最终韧化。这已被 Becher 等人(1991)在 Al_2O_3 实验结果所证实,通过增大晶体粒度来提高基体韧性,并根据(5-46)式,使整体韧性得到提高。该显微结构显示,可引发一重叠的 R-曲线,即起始斜率大,但是由于存在晶须使细裂纹长度短,随后是一个较低的斜率,但跨越较长的裂纹长度,因为基体大的晶粒能利用桥联应力使之达到相对大裂纹开度。该结果指出,两种不同的增韧机制可以结合在一起。通过结合晶须与其它颗粒两者可以得到更为复杂的结构。例如,大颗粒 SiC(40μm)加在 SiC(W)-Si_3N_4 复合材料中,可得到比单独用 SiC 颗粒,或是用 SiC 晶须增强的相对的复合材料有更高的增强作用(Kodawa 等,1990)。

同样也研究过将 ZrO_2 及晶须掺入 Al_2O_3 中的情况,最初的目标是,扩大 ZrO_2 不发生相变的高温范围(Becher 及 Tiegs,1987,1988;Mathieu 及 Cales,1987;Claussen 及 Petzow,1986)。

考查了不同的情况:一种是增韧特性是简单的,晶须与微裂纹的综合影响表明:两种

增强机制的作用是独立的；另一情况是，晶须增强与相变增韧结合在一起，结果表明，复合材料韧性比各自过程达到的韧性的简单加和要大，如 20%体积 SiC(W)与 20%体积 t-ZrO_2增强莫来石，得到的韧性值约 10MPa $\sqrt{m}$。而用上述材料增强 Al_2O_3 基体可达到的韧性与强度分别为 13.5MPa $\sqrt{m}$ 与 700MPa。

5.3.4 颗粒增强复合材料

按此分类，颗粒复合材料表现为非相变的，而且微粒是团聚的。这个概念，类似于潜在增韧性能较低的晶须复合材料。但是，这种类型的复合材料，具有比晶须增强材料能采用普通方法且加工更为迅速的优点。该类复合材料发展的初期目标，集中在摩擦学的应用上。所以也可以说是集中在改善韧性与硬度两个方面。目前已研究过多种类型的复合材料，其中主要是：

——SiC，TiC，BN 以及 TiN 增强 Al_2O_3；

——TiB_3，TiC 以及 AlN 增强 SiC；

——SiC，TiC 增强 Si_3N_4。

由于热失配所致的残余应力，是制约增韧的一个重要参数，根据此原则可将该类复合材料分成三种不同的类别：

(i)$\alpha_p > \alpha_m$：TiC SiC，SiC-Si_3N_4，TiC-Si_3N_4；

(ii)$\alpha_p \approx \alpha_m$：$TiB_2$-SiC，TiC-$Al_2O_3$，TiN-$Al_2O_3$，AlN-SiC；

(iii)$\alpha_p < \alpha_m$：SiC-Al_2O_3，BN-Al_2O_3。

• p. 231 •

最后一类材料($\alpha_p < \alpha_m$)如在其它材料中所见到的，对呈现微裂纹增韧更为敏感，微裂纹化的概率低，增韧作用的主要诱因是裂纹-颗粒的相互作用。

微裂纹化增韧的最典型例子已在 SiC-Al_2O_3 复合材料中观察到(Niihara 等，1986)。用两种颗粒尺寸的增强体(8μm 与 2μm)掺入 Al_2O_3 中，虽然用最小颗粒可以得到最大的增韧作用，但两种材料结果表明，最大的韧性与颗粒含量有关(图 5-39)。大颗粒强度变化显示出与小颗粒的类似趋势，但对较大颗粒复合材料则出现强度降低。从(5-14)式计算得的临界颗粒尺寸得到 r_c = 4μm，表明其微裂纹增韧作用相当于 2μm 直径增强复合材料所得到的，但 8μm 的颗粒诱发产生的大裂纹，则对强度是有害的。

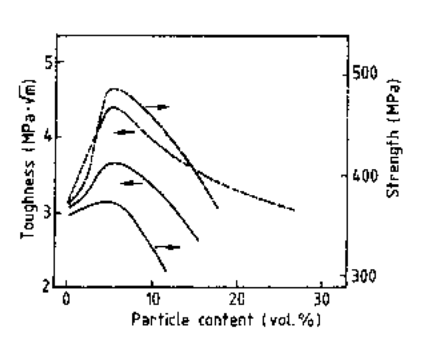


图 5-39 两种不同颗粒度的 SiC-Al_2O_3 复合材料的强度与韧性。实线：8μm；虚线：2μm [根据 Niihara 等，(1986)]

然而，在韧性与颗粒尺寸之间，并无通用的规律可循。因为它与增韧机制密切相关。例如，研究 SiC 增强 Si_3N_4 材料；$\alpha_r > \alpha_m$，SiC 颗粒度分别为 32，9 以及 5μm，结果粗颗粒得到最大断裂能。但是，在这种情况下，诸如裂纹偏移，颗粒-裂纹相互作用，是增韧的主要原因，而且并没有可预期的或可观察到的微裂纹化的发生。尽管如此，掺入大颗粒晶体仍然会导致强度下降，因为增加了缺陷量。

对 $\alpha_p > \alpha_m$ 复合材料的其它结果表明，在良好的加工条件下，可以预期得到增强与增韧成正比的结果，因为它们并未受微裂纹化而发生退化。例如，报道了 25%TiC-SiC 材料

的强度在不同加工条件下可以从 500 增加到 700MPa，韧性从 4 增加到 6MPa $\sqrt{m}$ (Wei 及 Becher，1984)。同样，对 15%TiB_2-SiC 研究表明，韧性与强度分别从 3.1 增加到 4.5MPa $\sqrt{m}$，380MPa 增加到 485MPa(Janney，1987；McMurtry 和 Boecker，1987)。

最后这个机制是准临界的，因为随颗粒含量改变并未如同微裂纹化所观察到的那样出现强度最大值。

有报道表明，TiC-Al_2O_3 是材料不存在热失配的一个极好范例。虽然某些研究者(Wahi 及 Ilsehner，1984)曾经报道过，因加入了 TiC 降低了晶粒构成的强化作用，但是在该种复合材料中并未观察到颗粒-裂纹的相互作用(Baldoni 等，1985)。

总之，人们总是喜欢选择细颗粒作为增强体，因为大颗粒可能招致强度下降。

· p. 232 ·

5.3.5 薄片增强复合材料

随着对晶须毒性的认识，建议薄片体作为陶瓷增强体候选材料的可能性正在升高。

目前已发展了不同类型的薄片材料。但大部分工作只是围绕 SiC 与 Al_2O_3 薄片展开的。曾经设想出一种尺寸范围广的材料，也研究了长厚比(长/厚度)70μm/6μm 到 15μm/1μm 的薄片材料。该薄片是由单晶组成，因此能耐受致密化要求的高温。同晶须相比，薄片材料具有某些理论上的优点，因为它们表面平滑，缺陷密度低(Claussen，1990；Nischik 等，1991)。韧化的理论分析表明，对裂纹的偏移与裂纹桥联的高度倾向性，或许是对薄片拔出产生的摩擦力的结合。薄片材料已用来掺入到 Si_3N_4、Al_2O_3、莫来石以及 TZP 构成复合材料。

已观察了 Si_3N_4 用 40μm 的 SiC 薄层明显的增韧特性，已得到在 30%载荷下的韧性值为 14MPa $\sqrt{m}$。然而注意到大尺寸的薄片带来的缺陷量的增加所引起的强度下降，而在莫来石及 Al_2O_3 基体中更为突出。发展更薄的薄片材料，将会使强度与韧性两者同时增加。

由于薄片材料的结构形态关系，在该种复合材料中得到的是一种强的织构(Warner 等，1992)。这种织构，会导致韧性的各向异性，例如压力铸造，或热压，以及较大伸长的带状铸造会造成薄片的排列。

5.3.6 纳米复合材料

尽管很长时间以来超细显微组织在物理应用中的卓越性能已为人们所认识，但对纳米复合材料的兴趣还只是最近的事。就陶瓷而言，首先描绘的性能是具有纳米晶粒的复合材料甚至在低温下也具有很大的可塑性。

纳米复合材料根据显微组织，可分成不同类别(Niihara，1991)。增强颗粒可以是晶间的，也可以是晶内的，即局限在基体晶粒内。不同的显微组织可以通过工艺过程参数的调整来精确控制。现已研究了不同的制备技术，但从粉末制备，化学制备以及化学气相沉积技术得到的显微组织并无明显差别。下列为已研究过一些组合体：Al_2O_3-SiC，Al_2O_3-Si_3N_4，Al_2O_3-TiC，莫来石-SiC，B_4C-Sic，B_4C-TiB_2，非晶 SiC-SiC 以及 Si_3N_4-SiC。

它们的韧化值相对变化不大。SiC-Si_3N_4 为 4—6.5MPa $\sqrt{m}$，Al_2O_3-Si_3N_4-或 Al_2O_3-

SiC 为 3.5—4.7MPa $\sqrt{m}$。因此，与微米级颗粒增强复合材料得到的结果相当。比较值得注意的是，高温强度与硬度所得的结果(图 5-40)。已有报道，室温强度高于 1000MPa，而且可以保持到高温。大多数此类材料是由纳米级基体晶粒与纳米级增强颗粒构成的。令人惊奇的是，与其它较为经典的复合材料相比，它甚至在增强体含量很低(3%—5%)的条件下，性能仍能得到改善。

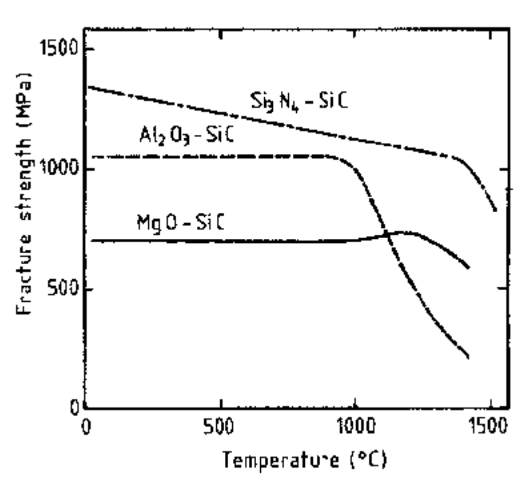


图 5-40 Al_2O_3-SiC、MgO-SiC 与 Si_3N_4-SiC 纳米复合材料的断裂强度与温度关系[根据 Niihara (1991)]

有关纳米材料的增强机制，研究结果尚没有明确解释，但似乎取决于材料类型。对 Si_3N_4，例如纳米颗粒促进了伸长晶粒的发展，按较经典的机制来看这将产生增强作用。但是，值得注意的是，纳米复合材料的加工，从纳米粉末得到最后材料，临界缺陷尺寸可从 23μm 降到 6μm，意味着加工工艺可靠性的改进。

· p. 233 ·

5.3.7 复杂结构材料

本文最后部分将考察最后一组由不同比例韧化剂构成的复合材料。

复杂结构材料，是曰一类有着大范围宏观构造的复杂结构制成的弥散复合体组成的。如称之为复相陶瓷，就是由含不同体积分数的分散于陶瓷体中的 ZrO_2 颗粒的大球形区(10-50μm)所构成的。

二种不同的增韧机制可能同时发生，即相变与微裂纹化以及裂纹桥联。已观察到跨越在大裂纹增长区的巨大的增韧行为(Waug 及 Stevens，1988)与极大的 *R*-曲线行为(Lutz 等，1991)。

但是由于 TZP 团聚物与基体间烧结行为的差异，产生加工缺陷，带来最终强度的急剧下降。因此作为高温陶瓷的抗热震性，在处于热震期间会出现与其说是不稳定裂纹生长，还不如说是稳定裂纹生长。

同层状复合材料的情况相仿，由不同化合物堆集成垛，如像 Al_2O_3 与 ZrO_2-Al_2O_3 的交替层，相变区与界面层间的相互作用，导致大的增韧与抗裂纹生长作用，因此韧性可从 5—17.5MPa $\sqrt{m}$ (Marshall 等，1991)。烧结时，由于热膨胀失配的残余应力以及收缩的差别对增强作用的影响从而表现出各向异性。该类型材料可以采用带状铸造(Boch 等，1986)，或是滑动铸造(Requena 等，1989)用来生产高力学性能的衬底。

5.4 结　论

对整体陶瓷进行增强对改善力学性能是有作用的，主要是：

——增加韧性(以及由此增加可靠性)；

——增加强度。

Evans(1990)报道了(见表5-4),对实际应用稍有价值的各种类型复合材料的增强体给予整体陶瓷(典型的 2—4MPa $\sqrt{m}$)可达到的韧性值。

• p. 234 •

表 5-4 陶瓷的韧性值(据 Evans,1990)

机 制	最高韧性(MPa $\sqrt{m}$)	增强相/基体	限制条件
相变	20	$ZrO_2(MgO)$	$T<900K$
		Al_2O_3/ZrO_2	$T<1300K$
微裂纹化	10	Si_3N_4/SiC	强度
		SiC/TiB_2	
晶须/薄层	15	Si_3N_4/SiC	
		Si_3N_4/Si_3N_4	氧化
纤维	20—30	Al_2O_3/SiC	$T<1500K$
		CAS/SiC	
		LAS/SiC	
		Al_2O_3/SiC	
		SiC/SiC	加工
		SiC/C	涂层
		Al_2O_3/Al_2O_3	纤维

目前已从这些改进措施中找到一些具有实际应用的复合材料,如:

——SiC-玻璃陶瓷:人工假体材料;

——ZrO_2-Al_2O_3:抗热震材料;

——C-C:火箭构件,人工假体材料;

——SiC-SiC:特殊发动机构件;

——SiC 晶须-Al_2O_3:切削工具。

5.5 参考文献

Akimune, Y., Katano. Y., Shichi, Y. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3*, 138–142.

Anderson, C. A., Gupta, T. K. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 3: *Science and Technology of Zirconia*. Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus, OH: American Ceramic Society, pp 184–201.

Anseau, M. R., Leblud, C., Cambier, F. (1983), *J. Mater. Sci. Lett. 2*, 366

Aveston, J., Cooper, G. A., Kelly, A. (1971), in: *Proc. Properties Fiber Composites*. London: Science and Technology Press, pp. 15–26.

Baek, V. K., Kim, C. H. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1589–1593.

Baldoni, J. G., Buljan, S. T., Sarin, V. K. (1985), *Inst. Phys. Conf. Series 75*. Bristol, U.K.: Adam Hilger, pp. 427–438.

Baste, S., Gérard, A. (1987), *C. R. Acad. Sci. (Paris) 305 (II)*. 1511–1516.

Becher, P. F. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 37–39.

Becher, P. F. (1986), *Acta Metall. 34*, 1185 1191.

Becher, P. F. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74 (2)*, 255–269.

Becher, P. F., Tiegs, T. N (1987). *J. Am. Ceram. Soc. 70 (8)*, 651–654.

Becher, P. F., Tiegs, T. N. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3* 148–153.

Becher, P. F., Wei, G. C. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 12*, C144–C145.

Becher, P. F., Tiegs, T. N., Ogle, J. C. (1986), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 7: Bradt, R. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 61–73.

Becher, P. F., Hsueh, C. H., Angelini, P., Tiegs, T. N. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71 (12)*, 1050–1061.

Becher, P F., Fuller, E. R., Angelini, P. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74 (9)*, 2131–2135.

Benoit, M., Guillard, M., Rouby, D., Fantozzi, G. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 907–914.

Berton, D., Bacos, M. P., Demange, D., Lahaye, J. (1990), in: *Materiaux composites pour applications à hautes températures:* Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds.). Bordeaux: AMAC/CODEMAC. pp 315–325.

Bhatt, R. T. (1988), in: *Whiskers- and Fiber-Toughened Ceramics:* Bradley, R. A., Clark, D. E., Larsen, D. C., Stiegler, J. O. (Eds.). Metalls Park, OH: ASM Int., pp. 199–207.

Bleay, S., Scott, V. D. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 619–624.

Boch, P., Chartier, T., Huttepain, M. (1986), *J. Am. Ceram Soc. 69 (8)*, C191–192.

Bordia, R. K., Raj, R. (1986a), *Mater. Sci. Research 20*, 27–39.

Bordia. R. K., Raj, R. (1986b), *Adv. Ceram. Mater.*

Bordia, R. K., Raj, R. (1988). *J. Am. Ceram. Soc. 71 (4)*, 302–310.

Bouquet, M., Birbis, J. M., Quenisset, J. M. (1990), *Compos. Sci. Technol. 37*, 223–248.

Bradley, S. A., Karasek, K. R., Martin, M. R., Yeh, H. C., Schienle, J. L. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72 (4)*, 628–636.

Braue, W., Holsher, A., Saruhan, B., Ziegler, G. (1989), *Euroceramics*, Vol. 3: *Engineering Ceramics:* de With, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier Applied Science, pp. 3.263–3.267.

Brennan, J., Prewo, K. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 2371–2383.

Budiansky, B., Hutchinson, J. W., Lambroupolos, J. C. (1983), *Int. J. Solids Struct. 19*, 337–355

Budiansky, B., Hutchinson, J. W., Evans, A. G. (1986), *J. Mech. Phys. Solids 34*, 167–189.

Buljan, S. T., Sarin, V. K. (1987), *Composites 18, 2, April*, 99–106.

Claussen, N. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 325–351.

Claussen, N. (1990), in: *Proc. 11th Risø Int. Symp. Metall. Mater. Sci.:* Bentzen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christiansen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.). Risø, Danmark: Risø National Laboratories, pp. 1–12.

Claussen. N., Petzow, G. (1986), *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics:* Tressler, R. E., Messing, G. L. (Eds.). New York: Plenum.

Claussen, N., Steeb, J., Pabst, R. F. (1977), *Am. Ceram. Soc. Bull. 56*, 559–562.

Cluzel, C., Allix, O., Ladeveze, P., Peres, P. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 591–596.

Cornie, J A., Chiang, Y. M., Uhlmann, D. R, Mortensen, A., Collins, J. M. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 293–303.

Cutard, T. (1992), Ph.D. Thesis, Limoges.

Davidge, R. W. (1985), *Ceramic Composites for High Temperature Engineering Applications*. Published by the Commission of the European Communities Luxembourg.

Davidge, R. W., Green, T. J. (1968), *J. Mater. Sci. 3*, 629 634.

Despres. J. F., Monthioux, M. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 901–906.

Evans, A. G. (1984a), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.).

Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 193-212.
Evans, A. G. (1984b), in: *Fracture in Ceramic Materials, Toughening Mechanisms.* Evans, A. G. (Ed.). Park Ridge, NJ: Noyes Publications, pp. 16-55.
Evans, A. G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73,* 187-206.
Evans, A. G., Cannon, R. M. (1986), *Acta Metall. 34,* 761-800.
Evans, A. G., Faber, K. T. (1981), *J. Am Ceram. Soc. 64 (7),* 394-398.
Evans, A. G., Faber, K. T. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 67 (4),* 255-260.
Evans, A. G., Marshall, D. B. (1989), *Acta Metall. 37,* 2567-2583.
Evans, A. G., McMeeking, R. M. (1986), *Acta Metall. 34 (12),* 2435-2441.
Evans, A. G., He, M. Y., Hutchinson, J. W. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 2300-2303.
Faber, K. T., Evans, A. G. (1983), *Acta Metall. 1,* 565-576.
Fantozzi, G. (1988), *Silicates Industriels 53,* 67-84.
Filipuzzi, L., Camus, G., Thébault, J., Naslain, R. (1990a), in: *Proc. 11th Risø Int. Symp. Metall. Mater. Sci.:* Bentzen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christiansen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.). Risø, Danmark: Risø National Laboratories, pp. 283-289.
Filipuzzi, L., Naslain, R., Thébault, J. (1990b), in: *Matériaux composites pour applications à hautes températures:* Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds.). Bordeaux: AMAC/CODEMAC, pp. 289-301.
Fitzer, E. (1988), in: *Whisker- and Fiber-Toughened Ceramics:* Bradley, R. A., Clark, D. E., Larsen, D C., Stiegler, J. O. (Eds.). Metals Park, OH: ASM Int., pp. 165-192.
Fitzer, E., Gadow, R. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 326-335.
Fourvel, P., Gomina, M., Chermant, J. L. (1990), in: *Matériaux composites pour applications à hautes températures.* Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds.). Bordeaux: AMAC/CODEMAC, pp. 153-167.
Frety, N., Boussuge, M. (1990), *Compos. Sci Technol. 37,* 177-189.
Garvie, R. C., Swain, M. V. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 1193-1200.
Garvie, R. C., Hannink, R. H., Pascoe, R. T. (1975), *Nature 258,* 703-704.
Gault, C., Huger, M. (1990), in: *Matériaux composites pour applications à hautes températures:* Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds.). Bordeaux: AMAC/CODEMAC, pp. 303-314.
Gomina, M (1987), Ph.D. thesis, University of Caen, p. 173.
Goodier, J. N. (1933), *J. Appl. Mech. 1,* 39.
Govila, R. K. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 3782-3791.
Green, D. J., Hannink, R. H., Swain, M. V. (1989). *Transformation Toughening of Ceramics.* Boca Raton, FL: CRC Press.
Harris, B., Cooke, R. G., Habib, F. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 605-611.
Hayami, R., Ueno, K., Kondou, I., Tamari, N. Toibada, Y. (1986), in: *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics:* Tressler, R. E., Messing, G. L., Pantano, C. G., Newnham, R. E. (Eds.). New York: Plenum, pp. 663-674.
Hoffman, M., J., Greil, P., Petzow, G. (1989), in: *Science of Ceramics 14,* Taylor, D. (Ed.). Stoke-on-Trent, U.K.: Institute of Ceramics, pp. 825-830.
Holmes, J. W. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74 (7),* 1639-1645.
Homeny, J., Waughn, W. L., Ferber, M. K. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66,* 333-338.
Hsueh, C. H., Becker, G. J., Angelini, P. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71,* 929-933.
Jamet, J., Spann, J. R., Rice, R. W., Lewis, D., Coblenz, W. S. (1984), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 5,* 666-694.
Jamet, J. F., Anguez, L., Parlier, M., Ritti, M. H. (1987), *L'Industrie Céramique* 819.
Janney, M. A. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 6,* 322-324.
Jenkins, M. G., Kobayashi, A. S., White, K. W., Bradt, R. C. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70 (6),* 393-395.
Jorand, Y. (1991), Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 334.
Jouin, J. M. (1990), in: *Matériaux composites pour applications à hautes températures:* Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds.). Bordeaux: AMAC/CODEMAC, pp. 169-180.
Kandori, T., Kobayashi, S., Wada, S., Kamigaito, O. (1987), *J. Mater. Sci. Lett. 6,* 1356-1358.
Kervadec, D., Chermant, J. L. (1991), *Rev. comp. et Nouveaux Matériaux 1,* 7-49.
Kodama, H., Suzuki, T., Sakamoto, H., Moyoshi, T. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73 (3),* 678-683.
Khaund, A. K., Krstic, V. D., Nicholson, P. S. (1977), *J. Mater. Sci 12,* 2269-2273.
Korczynskyj, Y., Harris, S. J., Moley, J. G. (1981), *J. Mater. Sci. 16,* 1533-1547.
Lamicq, P., Thebault, J. (1985), *Survey of the Technological Requirement for High Temperature Materials R&D,* Section 3: *Ceramic Composites:* Davidge, R. W. (Ed.). JRC Petten Establishment. Luxembourg: Commission of the European Communities, pp. 74-92.
Lamicq, R., Bernhart, G. A., Dauchier, M. M., Mace, J. G. (1986). *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 336-338
Lamon, J., Guillaumat, L. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 585-590.
Lange, F. F. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62,* 428-430.
Lange, F. F. (1982), *J. Mater. Sci. 17,* 225-262.
Larnac, G., Lespade, P., Peres, P., Donzac, J. M. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 703-708.

Lebon, B., Lesne, P. M., Renard, J. (1990), in: *Matériaux composites pour applications à hautes températures:* Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds.). Bordeaux: AMAC/CODEMAC, pp. 105–114.

Leriche, A., Deletter, M., Cambier, F. (1988), *Adv. Ceram. 24 B,* 1083–1090.

Lin, R. Y., Economy, J., Batha, H. D. (1976), *Am. Ceram. Soc. Bull. 55,* 781–784.

Lio, S., Watanabe, M., Matsubara, M., Matsuo, Y. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 1880–1884.

Liu, H., Weisskopf, K. L., Petzow, G. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 559–563.

Llorca, J., Elices, M. (1990). *Acta Metall. 38,* 2485–2492.

Lundberg, R., Pejryd, L. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 709–714.

Lundberg, R., Kohlman, L., Pompe, R. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66,* 330–333.

Lundberg, R., Pompe, R., Carlsson, R., Goursat, P. (1990), *Compos. Sci. Technol. 37,* 165–176.

Lutz, E. H., Claussen, N., Swain, M. V. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74,* 11–18.

Marshall, D. B., Cox, B. N. (1985), *Acta Metall. 33,* 2013–2021

Marshall, D. B., Evans, A. G. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* 225–256.

Marshall, D. B., Ratto, J. J., Lange, F. F. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74 (12),* 2979–2987.

Mathieu, P., Cales, B. (1987), in: *Proc. 1st Int. Conf. Ceramic–Ceramic Composites, Mons, April 1987.* Not published.

McMeeking, R. M., Evans, A. G. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65,* 242–246.

McMurtry, C. H., Boecker, W. D. G. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (2),* 325–329.

Milewski, J. V. (1986), *Adv. Ceram. Mater. 1,* 36–41.

Miyoshi, T., Kodama, H., Sakamoto, H., Gotoh, A., Iijima, S. (1988), in: *Whisker- and Fiber-Toughened Ceramics:* Bradley, R. A., Clark, D. E., Larsen, D. C., Stiegler, J. O. (Eds.). Metalls Park, OH: ASM Int., pp. 193–197.

Monthioux, M., Cojean, D. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 729–734.

Moya, J. S., Osendi, M. I. (1983), *J. Mater. Sci. Lett. 2,* 599.

Mozdziierz, N., Backhaus-Ricoult, M. (1991), *Rapport G. S. comportements thermomécaniques des composites céramique–céramique à fibres.* Not published.

Nakano, K., Kamiya, A. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 697–702.

Naslain, R. (1986), *J. Phys. C1,* 47, 703–715.

Naslain, R., Hagenmuller, P., Christin, F., Heraud, L., Choury, J. J. (1980), in: *ICCM-3, Adv. in Comp. Mater.:* Bunsell, A. R. (Ed.). Paris: Pergamon Press, p. 2, pp. 1084–1097.

Naslain, R., Rossignol, J. Y., Quenisset, J. M., Langlais, F. (1985), in: *Introduction aux matériaux composites 2: Matrices métalliques et céramiques:* Naslain, R. (Ed.). Paris: Edition du CNRS, pp. 439–491.

Navarre, G. (1990), Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 212.

Navarre, G., Rouby, D., Fantozzi, G. (1989), in: *Euro-Ceramics,* Vol. 3: *Engineering Ceramics:* de With, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier Applied Science, pp. 3.448–3.452.

Niihara, K. (1991), *J. Ceram. Soc. Jpn. 99 (10),* 974–982.

Niihara, K., Nakahira, A., Uchiyama, T., Hirai, T. (1986), *Fracture Mechanics of Ceramics,* Vol. 7: Bradt, R. C. New York: Plenum Press, p. 367.

Nischik, C., Seibold, M. M., Travitzky, N. A., Claussen, N. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74,* 2464–2468.

Olagnon, C. (1990), Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 148.

Olagnon, C., Bullock, E., Fantozzi, G. (1991a), *Ceram. Int. 17,* 53–60.

Olagnon, C., Bullock, E., Fantozzi, G. (1991b), *J. Eur. Ceram. Soc. 7,* 265–273.

Orange, G. (1992), Thesis, INSA, Lyon.

Orange, G., Fantozzi, G., Cambier, F., Leblud, C., Anseau, M., Leriche, A. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 2533–2540.

Orange, G., Fantozzi, G., Homerin, P., Thevenot, F., Leriche, A., Cambier, F. (1988), *Adv. Ceram. 24 B,* 1075–1082.

Orange, G., Fantozzi, G., Homerin, P., Thevenot, F., Leriche, A., Cambier, F. (1992), *J. Eur. Ceram. Soc. 9,* 177–185.

Osmani, H., Rouby, D., Fantozzi, G., Lequertier, J. M. (1990), *Compos. Sci. Technol. 37,* 191–206.

Outwater, J. D., Murphy, L. L. (1969), in: *Proc. 24th Annu. Tech. Conf. on Composites.* New York: The Society of Plastics Industry, Section 11c, pp. 17–20.

Peres, P. (1988), Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 329.

Petrovic, J. J., Milewski, J. V., Rohr, D. L., Gac, F. D. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 1167–1177.

Pezzotti, G., Tanaka, I., Okamoto, T., Koizumi, M., Miyamoto, Y. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 1461–1464.

Ponthieu, C. (1990), Ph.D. thesis, Université Paris VI.

Porter, J. R., Lange, F. F., Chokski, A. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66,* 343–347.

Pradel, T., Olagnon, C., Bullock, E. (1990), *J. Mater. Sci. Lett. 9,* 960–961.

Prewo, K. M. (1987), *J. Mater. Sci. 22,* 2695–2701.

Prewo, K. M., Brennan, J. J., Layden, G. K. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 305–313, 322.

R'Mili, M., Rouby, D., Fantozzi, G. (1990), *Compos. Sci. Technol. 37,* 207–221.

Raj, R., Bordia, R. K., *Acta Metall. 32,* 1003–1019.

Requena, J., Moreno, R., Moya, J. J. (1989), *J. Am.*

Ceram. Soc. 72, 1511–1513.
Reynaud, P. (1992), Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 295.
Reynaud, P., Rouby, D., Fantozzi, G. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 597–602.
Rödel, J., Fuller, E. R., Lawn, B. R. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74 (12),* 3154–3157.
Rossignol, J. Y., Quenisset, J. M., Naslain, R. (1987), *Composites 18 (2, April).*
Rouby, D., Navarre, G. (1990), in: *Proc. 11th Risø Int. Symp. Metall. Mater. Sci.:* Bentzen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christiansen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.). Risø, Danmark: Risø National Laboratories, pp. 127–144.
Rousseau, G., Saugnac, F., Boursereau, F. (1992), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM5:* Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.). Bordeaux: EACM, pp. 511–516.
Rühle, M., Heuer, A. H. (1984), in: *Advances in Ceramics,* Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II:* Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 14–32.
Saadaoui, M. (1991). Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 170.
Sakai, M., Yoshimura, J., Goto, Y., Inagaki, M. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71,* 609–616.
Sambell, R. A., Bowen, D. H., Phillips, D. C. (1972), *J. Mater. Sci. 7,* 663–675.
Schioler, L. J., Stiglich, J. J. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 289–292.
Scott, G. G. (1975), *J. Mater. Sci. 10,* 1527–1535.
Selsing, J. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 44,* 419.
Seyfert, D., Wiseman, G. H. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67,* C-132–C-133.
Seyfert, D., Wiseman, G. H., Prud'homme, C. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* C-13–C-14.
Shafry, N., Brandon, D. G., Terasaki, M. (1989), in: *Euro-Ceramics,* Vol. 3: *Engineering Ceramics:* de With, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier Applied Science, pp. 3.453–3.457.
Shalek, P. D., Petrovic, J. J., Hurley, G. F. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 1986, 351–356.
Sheppard, L. M. (1992), *Am. Ceram. Soc. Bull. 71,* 617–631.
Singh, J. P., Goretta, K. C. Kupperman, K. S., Routbort, J. L., Rhodes, J. F. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3,* 357–360.
Stevens, R. (1986), *An Introduction to Zirconia.* London: Magnesium Elektron Ltd., pp. 1–51.
Stinton, D. P., Caputo, A. J., Lowden, R. A. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 347–350.
Sutcu, M. (1989), *Acta Metall. 37,* 651–661.
Swain, M. V. (1985), *Acta Metall. 33,* 2083–2091.
Swain, M. V., Hannink, R. H. (1984), *Adv. Ceram. 12,* 225–239.
Swain, M. V., Hannink, R. H., Garvie, R. C. (1983), in: *Fracture Mechanics of Ceramics,* Vol. 6: Bradt, R. C., Hasselman, D. P., Lange, F. F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 339–354.
Swan, A. H., Brandt, J., O'Meara, C., Rundgren, K., Pompe, R. Lundberg, R., Pejryd, L. (1993), in: *Proc. 2nd Eur. Ceram. Soc. Mtg., Augsburg,* in press.
Takemura, H., Miyamoto, Y., Koizumi, M. (1987), *Proc. Int. Conf. Hot Isostatic Pressing, Lulea, Sweden.*
Talreja, R. (1990), in: *Proc. 11th Risø Int. Symp. Metall. Mater. Sci.:* Bentzen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christiansen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.). Risø, Danmark: Risø National Laboratories, pp. 145–159.
Thouless, M. D., Evans, A. G. (1988), *Acta Metall. 36,* 517–522.
Thouless, M. D., Sbaizero, O., Sigl, L. S., Evans, A. G. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 525–532.
Tiegs, T. N., Becher, P. F. (1987), *Am. Ceram Bull. 66 (2),* 339.
Torrecillas, R., Gros, H., Rahali, S., Fantozzi, R., Rodriguez, M. A., Moya, J. S., de Aza, S. (1990), in: *Proc. 11th Risø Int. Symp. Metall. Mater. Sci.:* Bentzen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christiansen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.). Risø, Danmark: Risø National Laboratories, pp. 497–504.
Tsukuma, K., Takahata, T., Shiomi, M. (1988), *Adv. Ceram. 24 B,* 721–728.
Tuffé, S. (1991), Ph.D. thesis, INSA, Lyon, p. 274.
Wahi, R. P., Ilschner, B. (1980), *J. Mater. Sci. 15,* 875–885.
Wallace, J. S., Petzow, G., Claussen, N. (1984), *Adv. Ceram. 12,* 436–442.
Wang, J., Stevens, R. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 804–808.
Warner, D. A., Warner, K. A., Juul Jansen, D., Sorensen, O. T. (1992), *Proc. Composites Advanced Ceramics. Meeting of the Am. Ceram. Soc., Coco Beach, FL:* American Ceramic Society.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 65,* 257–267.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* C144–145.
Yonezawa, T., Saitoh, S., Minamizawa, M., Matsuda, T. (1989), in: *Proc. 1st. Jpn. Int. SAMPE Symp., Nov. 28–Dec. 1.*
Zawada, L. P., Butkus, L. M., Hartman, G. A. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74, 2851–2858.*

一般阅读资料

Bentzen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christiansen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.) (1992), *Proc. 11th Risø Int. Symp. Metall. Mater. Sci.,* Risø, Danmark: Risø National Laboratories.
Bradley, R. A., Clark, D. E., Larsen, D. C., Stiegler, J. O. (Eds.) (1988), *Whisker and Fiber-Toughened Ceramics.* Materials Park, OH: ASM International.
Bunsell, A. H., Jamet, J. F., Massiah, A. (Eds.) (1992),

in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials, ECCM 5*. Bordeaux: EACM.

Chermant, J. L., Fantozzi, G. (1993), "Microstructure, comportements thermomécaniques et modélisation des composites céramiques-céramiques à fibres", in *Revue des composites et des matériaux avancés*. Paris: Hermes.

Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.) (1984), *Advances in Ceramis*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society.

Davidge, R. W. (Ed.) (1985), *Survey of the Technological Requirements for High Temperature Materials R&D. Section 3: Ceramic Composites for High Temperature Engineering Applications*, Luxembourg: Commission of the European Communities.

Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (Eds.) (1989), *Transformation Toughening of Ceramics*, Boca Raton, FL: CRC Press.

Harris, B. (Ed.) (1990), *Ceramic Matrix Composites*, Guest Ed.: Naslain, R.: *Composites Science and Technology*, Vol. 37, Essex: Elsevier Applied Science.

Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.) (1981), *Advances in Ceramics*, Vol. 3: *Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: American Ceramic Society.

Naslain, R., Lamalle, J., Zulian, J. L. (Eds. (1990), *Matériaux composites pour applications à hautes températures*. Bordeaux: AMAC/CODEMAC.

6 复合材料界面

Jang-Kyo Kim and Yiu-Wing Mai
Department of Mechanical Engineering, Centre for Advanced Materials Technology, University of Sydney, NSW, Australia
（崔春翔 译）

目 录

符号与缩语表

a	纤维的等效半径
b	基体的等效半径
b	剪切试样的宽度
d	纤维直径
E_f, E_m	纤维与基体的杨氏模量
$G_{I,II}$	模式Ⅰ与模式Ⅱ层间的断裂韧性
G_{ic}	界面断裂韧性
G_m	基体的剪切模量
K	取决于纤维断裂强度和长度变化的系数
l	纤维长度
l_0	特征纤维长度
l_c	临界位移长度
l_d	脱粘(剥离)长度
l_{po}	纤维拔出长度
L	嵌入纤维长度
m	形状因子(Weibull 模数)

P	剪切试验的施加载荷
P_{max}	最大施加载荷
q_0	残余夹紧应力
Q,Q'	纤维拔出或推出时的无量纲系数
R	断裂韧性
R_d	界面脱粘韧性
R_{df}	界面脱粘后摩擦韧性
R_f	纤维的断裂韧性
R_m	基体的断裂韧性
R_{po}	纤维拔出韧性
R_r	应力再分布韧性
R_s	特殊表面能
R_t	整体断裂韧性
t	剪切试验中试样的厚度
T_g	玻璃化转变温度
V_f	纤维的体积分数
W_a	粘附功
z	纤维方向
α_f,α_m	纤维和基体的膨胀系数(CTE)
Γ	γ 函数
$\gamma_{SV},\gamma_{LV},\gamma_{SL}$	固-气界面能,液-气界面能,固-液界面能
$\Delta\varepsilon$	纤维与基体的应变差
ε_f	纤维断裂应变
ε_m	基体断裂应变
λ	给出有效摩擦剪切应力转换的长度的倒数
Λ	表征平均长度比(L/L_0)的参数
μ	摩擦系数
ν_f,ν_m	纤维与基体的泊松比
σ_0	无摩擦脱粘应力
$\bar{\sigma}$	渐近(线的)脱粘应力
σ_A	施加压缩应力
σ_b	拉应力
σ_c	压缩强度
σ_d	纤维脱粘应力
σ_d^p	部分脱粘应力
σ_e	纤维端应力(一端)
σ_f	纤维轴向应力

$\bar{\sigma}_f$	在平均破断长度处的纤维的拉伸强度
σ_{fr}	起始摩擦拔出应力
σ_f^*	在临界位移长度处纤维拉伸强度
$\bar{\sigma}_f$	平均纤维轴向应力
σ_m	基体的拉伸强度
σ_N	有效截面压缩应力
$\sigma_{\perp}$	复合材料的横向强度
τ_a	表观界面剪切粘附应力(强度)
τ_b	界面的剪切粘附应力(强度)
τ_f	界面摩擦剪切应力(强度)
τ_i	界面剪切应力
τ_{max}	最大剪切应力
τ_m	基体的剪切强度

AES	俄歇谱仪
APS	氨基丙基三乙氧基硅烷
BFRP	硼纤维环氧树脂基复合材料
BN	氮化硼
CF	碳纤维
CFRP	碳纤维热固性复合材料
CTBN	羧基端头丁二烯丙烯腈
CTE	热膨胀系数
CVD	化学气相沉积
FPZ	断裂进程区域
FT-IR	傅里叶转换红外光谱
GF	玻璃纤维
GFRP	玻璃纤维增强热固性基体复合材料
ILSS	层间剪切强度
IPN	互穿网络
ISS	离子散射谱
KFRP	Kevlar(芳纶)纤维增强热固性基体复合材料
MPS	正-甲基氨丙基三甲氧基硅烷
PAN	聚丙烯腈
PBT	聚对苯二甲酸丁二酯
PEEK	聚醚醚酮
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)
PUV	聚氨酯漆
PVAL	聚乙烯醇

ROM	混合法则,混合律
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	扫描二次离子质谱仪
STM	扫描隧道显微镜
SVF	硅酮真空液
TEM	透射电子显微镜
VS	乙烯基三乙基羟基硅烷
XPS	X 射线光电子谱仪

• p. 244 •

6.1 引　　言

在纤维增强复合材料中，纤维和基体都保持它们自己的物理和化学特性，然而，由于二组分之间界面的存在，使得复合材料产生出组合的力学性能，这个组合成的力学性能是二组元单独存在时所不具备的。纤维增强复合材料界面的经典定义为“增强相纤维和基体互相接触结合而形成的共同边界，这个边界可进行载荷的传递”(Metcalfe，1974)。一个界面通常被认为是具有零厚度或零体积并且结合良好。两维界面的概念现在已被三维区域的界面所替代。这个三维区域更准确地称为“中间相”(Drzal 等，1983a)。这个中间相包括传统的纤维基体接触的界面和化学物理及金相特征不同于基体材料的具有确定扩张厚度的区域。施加在这个区域的工艺条件可以允许有化学反应，残余应力和体积变化。贯穿这一章所使用的是后一个定义。就分析的目的来讲，界面仍通常被认为是非一个无限薄的区域。

要控制界面来使复合材料提供优越的性能和完善的结构，就必须了解粘结的机制(见 6.2.1 节)，这对每一个纤维 基体系统和在界面上的力传递机制是非常重要的。(见 6.2.2 节)。已建立的大量用来估计界面品质(在拉伸和剪切中的结合强度方面)的理论和实验的方法归结起来有其实用性也有其局限性(见 6.2.3 节)。特别强调的是，在复合材料制备过程中注意对技术上非常重要的一类纤维的各种表面处理技术用以改善纤维与基体的相容性、稳定性及其结合强度(见 6.2.3 节)。回顾纤维增强复合材料的断裂韧性理论和微观疲劳机制，可以发现高的结合强度通常不能导致产生高的断裂韧性。通常需要一个使复合材料得到最佳强度和韧性的界面结合强度的协调方案。报道了新颖的方法是通过控制界面来提高横向和层间断裂的断裂韧性(见 6.5 节)。特别是残余应力的影响将在 6.5 节讨论。对有可能由纤维与基体及层间界面影响的裂纹扩展阻力曲线(R 曲线)即对横向和层间断裂韧性的表征则不在这里讨论。

半结晶热塑性复合材料的界面和中间相行为将在本书的第八章讨论。

6.2 界面上的力传递

纤维与基体界面的结构与性能对复合材料的力学性能和结构形态起着重要的作用。从载荷传递机制的观点来看，令人特殊感兴趣的是涉及界面应力状态的实验和理论分析。在这一章里，将用粘结理论来讨论纤维与基体之间的结合本质；将提供一些有关粘结机制的特殊纤维-基体系列的例子。根据简单的剪切延迟模型，载荷传递的微观机制可以用相应的应力分布解来表达。已发明的用来表征界面性能的各种实验技术可以用相应的处理实验数据的分析模型来讨论。本章还讨论每一种方法的优点和局限性。

• p. 245 •

6.2.1 粘结理论

因为界面结合的本质取决于纤维的原子排列与化学性能和基体的分子结构与化学组

成以及每一组元元素的扩散性，所以对每一种纤维-基体体系而言，其界面都是独特的。粘接可以归属于下面要讨论的几种机制，即在界面区域发生组合而产生出一种最终的结合状态。关于主要这些机制的进展可以在下列参考文献中找到，即 Scolar(1974)，Wake(1978)，Hull(1981)和 Metcalfe(1974)。其中，最后一部参考文献对金属基复合材料非常有用。

6.2.1.1 吸附与润湿

对聚合物基复合材料和使用液体金属浸渗的金属基复合材料而言，在其制备工艺过程中，基体对纤维的润湿是非常重要的。这里说的粘结是包含当各组分的原子彼此接近到几个原子直径距离时，发生在一个原子尺寸上的电子短程相互作用。润湿可以用热力学术语粘合功 W_a 来描述。这里 W_a 代表了不同相之间的局部分子相互弥散分布的物理结合

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \tag{6-1}$$

式中，γ_{SV}，γ_{LV}和 γ_{SL}分别为固-气表面能、液-气表面能和固-液表面能。

要发生正常的润湿，则纤维的表面能(γ_{SV})必须大于基体的表面能(γ_{LV})。因此，玻璃和碳纤维(表面能分别为 560mJ/m^2 和 70mJ/m^2)很容易被像环氧树脂和聚酯(表面能分别为 43mJ/m^2 和 35mJ/m^2)一类热固性树脂所润湿，除非树脂的粘度太大(Hull，1981)。然而，用这些树脂去润湿聚乙烯纤维是困难的，除非这些纤维经过表面处理。基于相同原因，碳纤维经常要用气相化学沉积进行表面涂复 Ti-B 层(Amateau，1976)来达到让 Al 基体润湿的目的。

· p. 246 ·

6.2.1.2 交互扩散

两个表面的结合可以通过跨越界面的原子或分子的交互扩散来形成。聚合物复合材料的结合强度将取决于分子缠结量、涉及的分子数量和分子间的结合强度。溶剂的存在将加剧交互扩散，而且扩散量将取决于分子构形、所涉及到的组元以及分子运动的难易程度。例如，玻璃纤维与聚合物树脂之间的结合是通过硅烷偶联剂的结合而不是化学结合，这种结合可以用相互扩散和在界面区域内形成互穿网络来解释。(Plueddemann，1974；Ishida 和 Koenig，1978；Plueddemann 和 Stark，1980)。由此而形成的界面区域有一个具体的厚度，而且它的物理、化学和力学性能与纤维和基体二者都是不同的(Garton 和 Daly，1985；Thomason，1990；Tsai 等，1990；Williams 等，1990)。对金属基复合材料来说，为了使每一组分的元素之间发生合适的反应，相互扩散也是非常必要的。然而，相互扩散不总是有益的，因为经常形成不想得到的化合物，尤其是纤维上的氧化物膜在极高温下和在固态加工压力下常完全破坏(Metcalfe，1974；Whatley 和 Wawner，1985)。如欲防止或降低相互反应，则以纤维涂层的形式来建立一个有效的扩散障碍是很必要的。合适的扩散障碍的选择依赖于涉及具体对每一个体系内相互反应本质的详细知识。

6.2.1.3 静电吸引

界面上两组分间静电荷的差别可以贡献出吸引结合力。界面的强度将取决于电荷密度。尽管这个吸引力未必能构成对最终界面结合强度的主要贡献，但当纤维表面用一些偶

联剂处理以后，静电吸引力将是很重要的。这种类型的结合将能解释为什么硅烷涂层对一定的酸性的或中性的增强体如玻璃、二氧化硅和氧化铝是特殊有效的，但对具有碱性表面的如镁、石棉、碳酸钙类的增强体效果就不大(Plueddemann，1974)。

6.2.1.4　化学结合

化学结合理论是所有结合理论中最古老和最著名的。对纤维增强复合材料来说，界面处的化学反应对聚合物复合材料而言，是特殊地令人感到兴趣，因为它提供了在玻璃纤维(GF'S)使用了偶联剂和在碳纤维(CF'S)表面氧化处理在大部分热固件及非晶态热塑性基体中能有效应用的主要解释。纤维表面化学基团和相容的基体的化学基团之间可实现结合，而且结合强度取决于反应结合数和结合的类型，这个结合通常由化学反应热激活。表 6-1 给出了一系列广泛使用纤维体系的本体和表面的化学成分。令人感兴趣的是，注意到碳纤维的表面的化学成分与纤维体的化学成分不相同，而且所有纤维表面氧是常见的。关于广泛应用于每种纤维表面处理类型的进一步详细情况及它们对界面和复合材料性能的影响将在 6.3 节讨论。

表 6-1　纤维的元素组成[摘自 Scola(1974)]

纤维	本体	表面	
		分析	可能的官能团
玻璃	Si,O,Al,Ca,Mg,B,F,F,Na	Si,O,Al	Si-OH,-Si-O-Si
硼(硼-钨芯)	W_2B_5,WB_4(内部芯) B(外部芯)	甲基硼酸盐形式的 B-O	B-OH,B-O-B
碳化硅	Si,W(内芯),C(外芯),O,N	Si,C	Si-O-Si,Si-OH
碳	C,O,N,H,金属杂质	C,O,H	-COOH,C-OH,C=O

6.2.1.5　反应结合

• p. 247 •

在非聚合物基复合材料中组元中元素间的化学反应将以不同方式发生。在金属基复合材料界面上发生反应而生成新的化合物，这些化合物尤其容易在液体金属浸渗过程中生成。反应包括从一种或两种组分的原子到界面附近反应区域的传输，且这些传输过程受扩散过程的控制。反应结合的特殊情况包括相互反应结合和氧化结合。当这些组分的第二元素开始与反应产物或化合物中的元素交换点阵位置时，置换反应便开始发生，且此时氧化结合在与纤维与基体相匹配的界面上氧化层之间发生。对一些金属基复合材料而言，反应结合对最终界面强度提供主要的贡献，而反应结合情况又取决于纤维与基体的组合情况(它决定了从一组分到另一组分之间的元素的扩散)和工艺条件(特殊的温度和暴露时间)。根据 Metcalfe(1974)报道，在金属基复合材料界面的分类的根本规则可以依据纤维与基体之间发生的化学反应来划分。表 6-2 给出了每一种类型的一些例子。在第Ⅰ类中，纤维和基体相互不反应并且互相不溶解；在第Ⅱ类中，纤维与基体相互不反应但互相溶解；在第Ⅲ类中，纤维与基体在界面处反应生成化合物。明确区分不同类别的定义不太容易做到，但这个分类方法对判断这些复合材料的特点提供了一个系统背景。准Ⅰ类复合材料包括 B-Al、不锈钢-铝和 SiC-Al，这些复合材料在固态溶解结合时，相互反应几乎不

表 6-2　纤维增强金属基复合材料的分类

[摘自 Metcalfe(1974)]

第Ⅰ类	第Ⅱ类	第Ⅲ类
W-Cu	W-Cu(Cr)	W-Cu(Ti)
Al_2O_3-Cu	W-Cb	C-Al(>700℃)
Al_2O_3-Ag	C-Ni	Al_2O_3-Ti
B-BN 涂层	W-Ni	B-Ti
B-Mg		SiC-Ti
B-Al		
不锈钢-铝		
SiC-Al		

发生，但当 Al 基体溶融进行液态浸润时会发生反应。

· p. 248 ·

一般来说，在大部分陶瓷基复合材料中，纤维(或晶须)与基体之间几乎不发生化学反应。然而，一个极薄的非晶态薄膜能在纤维表面的氧化物处形成(Sarin 和 Ruhle，1987)。或者像氧化铝晶须和氧化锆基体之间也会发生有限的基体-增强体反应(Becher & Tiegs，1987)。

6.2.1.6　机械结合

机械结合仅涉及在界面上的机械连接。这种界面的强度在横向拉伸力下似乎不是太高，除非在纤维表面有大量的凹槽，但其剪切强度非常显著地取决于其粗糙度。除了机械结合的简单几何形态，在复合材料中，还存在着许多内应力和残余应力，这些应力状态是由于复合材料在制备过程中基体的收缩和纤维与基体热膨胀差异所造成的。在这些应力当中，纤维上的残余应力在许多陶瓷基复合材料中，对界面结合提供了主要的贡献，而且在控制这些材料的断裂阻力方面起着决定性作用。关于这些残余应力更详细内容将在 6.6 节讨论。除了以上讨论的主要机制，还有氢键、范德瓦耳斯力和其它低能表面力也将讨论。

6.2.2　界面上的载荷传递力学

复合材料的一种非常重要现象是在一根纤维断裂或基体开裂的附近处纤维与基体间的载荷传递。已有大量的模型用来预测复合材料这些相应的机制，而且这些模型是在各种载荷和环境条件下，以宏观力学性能、热性能和微观断裂性能等形式建立的(Taya 和 Arsenault，1989)。剪切带模型(Cox，1952)是广泛用来研究界面上力传递的微观机制，尤其是纤维断头附近的应力分布。它是基于纤维和基体都是弹性的、无限薄的界面是完整的，同时纤维的排列是正常阵列的假设。这些假设对获得简单合适的解是非常必要的。假设嵌入基体纤维的长度为 l，它在如图 6-1(a)所示的无穷远处有 ε_m 的应变量。又假设纤维与基体之间在纤维方向的不同的位移与界面处的剪切应力成正比，界面上的纤维轴向应力 σ_f 和剪切应力 τ_i 可在沿着纤维方向(z^-)得到

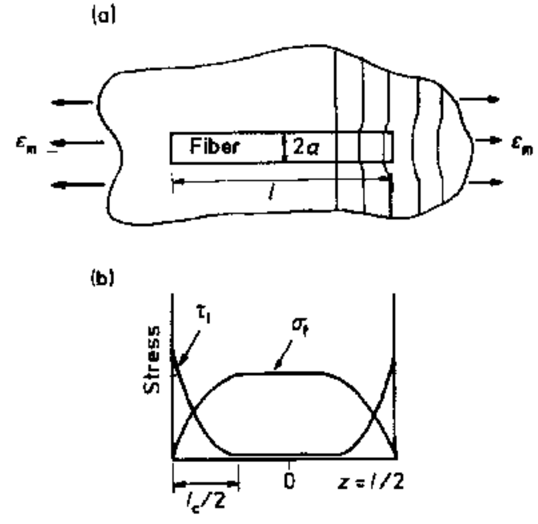


图 6-1　(a)嵌入基体且承受轴向应力的不连续纤维周围的变形；(b)纤维轴向应力 σ_f 与界面剪切应力 τ_i 之间的变化[摘自 Hull(1981)]

$$\sigma_f(z) = E_f\varepsilon_m\left\{1 + \frac{[(\sigma_e/E_f\varepsilon_m) - 1]\cosh\beta z}{\cosh(\beta l/2)}\right\} \tag{6-2}$$

$$\tau_i(z) = E_f\varepsilon_m\beta(a/2)\left\{\frac{[1 - (\sigma_e/E_f\varepsilon_m)]\sinh\beta z}{\cosh(\beta l/2)}\right\} \tag{6-3}$$

式中

$$\beta = \left\{\frac{2G_m}{E_f a^2\ln(b/a)}\right\}^{1/2} \tag{6-4}$$

σ_e 是纤维的端部应力($z=\pm l/2$),E_f 和 E_m 分别为纤维与基体的杨氏模量,G_m 是基体的剪切模量,a 和 b 分别为纤维与基体的等效半径。沿着纤维长度的应力分布 σ_f 和 τ_i 如图 6-1(b)所示。当剪切应力在纤维端部是极大值而在中部降到几乎为零的情况下,则纤维中部的拉伸应力为极大值。然而,在强结合纤维的端部 σ_e 不可能是零(Nardone 和 Prewo,1986)。图 6-1(b)表示的结果暗示在纤维端部或附近处有一些区域不能承受满载荷,因此在限定长度 l 纤维上的平均应力总是小于承受相同的外载荷的连续纤维的应力。平均轴向纤维应力 $\bar{\sigma}_f$ 由下式给出:

· p. 249 ·

$$\bar{\sigma}_f = (2/l)\int_0^{l/2}\sigma_f dz = E_f\varepsilon_m\left\{1 + \frac{[(\sigma_e/E_f\varepsilon_m) - 1]\tanh(\beta l/2)}{(\beta l/2)}\right\} \tag{6-5}$$

因为纤维长度的大部分不会是满载荷,因此平均纤维应力和其增强水平随着纤维长度的降低而降低。要获得最大的应力,纤维长度应大于临界值 l_c(Kelly 和 Tyson,1965)。在估计界面性能方面的临界纤维长度 l_c 的含义将在 6.2.3 节中讨论。尽管这种类型的剪切带分析不能准确和完全合适去预测给定载荷条件下复合材料的整体力学性能,但它可以有助于理解大部分纤维-基体系统界面上的载荷传递的微观机制及确定在纤维断裂、纤维拔出和纤维推出(顶出)试验中的界面性能。

6.2.3 界面性能的表征

人们已经设计了许多实验技术来评价纤维复合材料的界面性能,一些早期的工作被收入 Broutman(1969)、Plueddemann(1974)和 Hull(1981)所作的综述中。一般来说,根据所使用试样的本质和试验范围,有两种处理方法:其一是以叠层形式使用的体材料、而另一种是对单根(有时为多根)纤维埋入特殊构造且形状各异的基体中作显微分析。第一种处理方法使用恒定的叠层复合材料(主要以连续纤维增强),测量其面内或层间剪切性能。当各种几何学上不同的试验在文献中使用时[例如:偏轴拉伸、轨道剪切、夹层板跨梁、薄壁管扭转、短梁剪切、Iosipescu 剪切等等。如果希望了解这些实验的细节,可参见 Lee 和 Munro(1988)]。从这些实验获得的结果往往是不一致的,因为试样测试时的剪切应力状态在大多数场合下既不是纯剪切又不是一个统一的应力状态。除了剪切实验,还有另一个更简单测量复合材料结合质量的试验方法,称为横向拉伸实验。第二种处理的试验方法包括单纤维压缩、纤维断裂、纤维拔出、纤维推出(或压出)试验,这些实验所用试样的几何形状和涉及的范围非常广泛。在陶瓷基复合材料中,薄片压缩实验法的使用量正在增加。下面将讨论一系列普通实验方法的特征。

· p. 250 ·

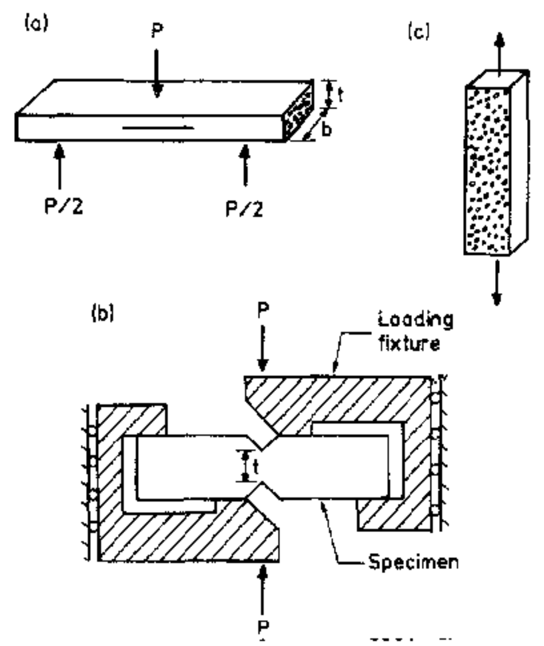


图 6-2 试样几何形状及加载方式图解。(a)短梁剪切实验；(b)Iosipescu 剪切实验；(c)横向拉伸实验

6.2.3.1 短梁剪切试验

列入 ASTM D244 中的短梁剪切实验使用三点弯曲试验，这里破坏的剪切的模式沿平行于如图 6-2(a)所示的中部面层的纤维方向进行。根据简单弹性梁理论：$\tau_{max}=3P_{max}/4bt$，式中 b 和 t 分别为试样的宽度和厚度，最大剪切强度 τ_{max}(应称为层间剪切强度，ILSS)与施加的最大载荷 P_{max} 和试样尺寸有关系。应注意到在纤维复合材料界面上即使在没有任何结合强度的情况下复合材料的层间剪切强度 ILSS 仍为一个较低值，这是单独由基体剪切强度 τ_m 来贡献的。考虑到脆性基体带有圆柱型孔隙(在纤维以方型阵列且体积分数为 V_f 时)，则 ILSS 可大约由式 $\tau_m[1-(4V_f/\pi)^{1/2}]$给出。因为此试验方法的简化和试样准备的复杂程度最小，所以它已成为广泛用于确定聚合物基或金属基复合材料质量的方法之一，此外它可用于估算纤维最后加工和表面处理的效果以及用于发展新的纤维或基体时了解纤维基体的相容性等。不幸的是这种试验存在一个固有问题即用非常薄的试样不能获得有意义的结果。在非常短的(试样厚度的五倍)跨度的载荷点上的应力集中和在严酷条件下的粉碎性破坏会导致试验结果的过早失效和解释的复杂化。为避免发生以上这些问题，可以用长梁四点弯曲方法。

• p. 251 •

6.2.3.2 Iosipescu 剪切试验

Iosipescu 剪切试验起源于使用在如金属等的各向同性结构材料上，这些试样在两边开缺口且经受两个相反作用力，如图 6-2(b)所示[Iosipescu，1967]。通过选择合适的缺口角度和缺口宽度(标准为 90°C和整个宽度的 22%，Adams，1990)的配合可以在缺口之间的试样部分获得一个几乎恒定的纯剪切状态。缺口部分的平均剪切应力可以简单地由所加载荷 P 给出，而其截面区域切应力为 $\tau=P/bt$。然而，许多试验和研究表明在包括大部分纤维复合材料及正交各向异性材料中，在缺口唇附近有较大的应力集中，对与此相反的各向同性材料来说，这里的应力集中可忽略不计。应力集中是正交各向异性率(即，由纤维取向及体积分数所决定的两个主内平面方向间的杨氏模量比)，和缺口几何形状的函数且这个函数关系可以由综合考虑缺口唇半径和取决于复合材料类型的大缺口角而推导出来(Adams and Walrath，1987)。如果与包括短梁剪切试验等其它剪切实验相比，这种试验的主要优点是其一致剪切的区域比较大。这个实验在平行于或垂直于纤维方向上都能测量最大剪切强度和剪切模量，而且实验具有高的准确性和可重复性。

6.2.3.3 横向拉伸试验

横向拉伸试验主要通过测量垂直纤维方向的一维纤维复合材料的拉伸强度来考核复合材料的质量，如图 6-2(c)所示。这种试验最明显的特征是它的强度通常小于基体强度 σ_m，和纤维对横向模量的影响(高于未增强基体的模量)。相反，纤维有一个负的增强效果。在可忽略的界面结合情况下，较低的横向结合强度 $\sigma_\perp$ 也可以用处理层间剪切强度同样的方法，就是设想一个圆柱筒脆性基体模型来解决，即 $\sigma_\perp=\sigma_m[1-(4V_f/\pi)^{1/2}]$。对一个好的界面结合来说，横向强度将根据基体材料与增强纤维的制约程度的增加而增加。由于横向强度由包括组分特性、界面结合强度，孔洞的出现概率和分布以及外来杂质等许多因素所控制，所以实验结果有时常使人误解，除非解释时非常细致、小心。关于强度预测及其它与界面结合强度有关的细节已由 Hull 给出(1981)。

由前面的三种试验方法测得的层间剪切强度和横向拉伸强度主要取决于纤维的体积分数 V_f。因此，它们不能被认为已给出了真实的结合强度值。尤其是在横向拉伸试验中的断裂模式也许仅直接与界面结合有关系。这些实验方法的意义在于它们提供了不同纤维—基体复合材料体系的相对结合强度的一些测量方法。

6.2.3.4 单根纤维压缩试验

· p. 252 ·

关于玻璃纤维复合材料界面结合强度的直接测量的早期工作是使用一根单纤维完全埋入透明的聚合物树脂基体中的试样(Mooney and McGarry，1959)。如图 6-3(a)所示的试样为一块两边平行横截面相同的树脂中含有一个沿中轴方向的纤维。当试样在长度方向被压缩时，因为纤维与基体间弹性的差别，将在纤维端部产生剪切应力[见(6-2)式和(6-3)式]。图 6-3(b)所示的有曲线颈部的试样在压缩下将产生拉伸脱粘而不是剪切破坏。在试样上沿长度方向的压缩载荷将引起半径的膨胀，这个膨胀由基体的泊松比 ν_m 控制，且基体泊松比 ν_m 要大于纤维的泊松比 ν_f。因此，基体的横向膨胀比纤维大，并由此而产生界面拉伸应力。剪切结合强度 τ_b 和拉伸结合强度 σ_b 的解为(Broutman，1969)

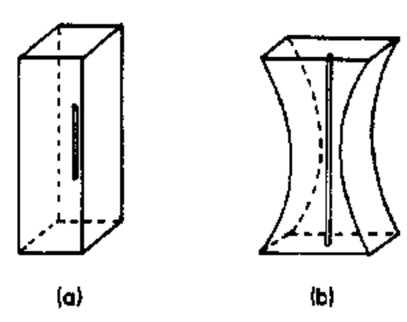


图 6-3 单纤维压缩试验。(a)平行边试样；(b)曲线颈试样

$$\tau_b = 2.5\sigma_A \tag{6-6}$$

就剪切模式和拉伸模式而言

$$\sigma_b = \frac{\sigma_N(\nu_m - \nu_f)}{(1-\nu_m)+\alpha(1-\nu_f-2\nu_f^2)} \tag{6-7}$$

式中，$\alpha=E_m/E_f$ 是基体与纤维的杨氏模量之比，σ_A 是施加的压缩应力，σ_N 是当脱粘发生时，颈部的压缩应力，在(6-6)式中的系数 2.5 来源于实验测量剪切应力集中因子。这两种试验对测量可重复性的精确结果是困难和不适用的，因为涉及到纤维的精确设置和脱粘的视觉观察和试样制备的问题。

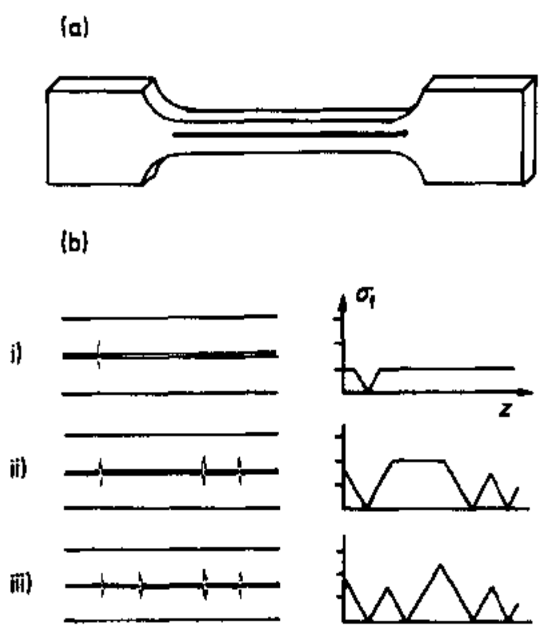


图 6-4 (a)狗骨状纤维断裂试样；(b)从 i)到 iii)为在持续增加载荷下纤维的断裂及相应的纤维轴向应力 σ_f 分布

• p. 253 •

6.2.3.5 单纤维断裂试验

单纤维断裂试验是在 Kelly 和 Tyson（1965）早期的工作基础上最后由 Drzal 及其同事们做出了决定性的推进（Drzal 等，1980，1983a；1983b）。在这个试验中，将一个具有完全埋入基体的孤立纤维的狗骨状试样承受拉应力载荷（或压应力），（Boll 等，1990），如图 6-4(a)所示。随着施加载荷的增加，埋入的纤维持续断裂成小段且在纤维与基体间发生载荷传递直到小段纤维变得短得不能再断裂为止。图 6-4(b)用图解的方式表示出在持续增加的载荷下纤维的断裂过程和相应的纤维轴向应力的分布。最终纤维长度相当于临界传递长度 l_c，它可以用(6-8)关系式（Kelly 与 Tyson，1965）来计算表观剪切结合强度

$$l_c = \frac{d\ \sigma_f^*}{2\tau_a} \tag{6-8}$$

式中，σ_f^* 是在临界长度时纤维的破坏应力，d 为纤维直径在透明基体复合材料中纤维的断裂长度，可以用传统光学、光弹性（用偏振光）和声发射技术来测定（Netravali 等，1989a）。就在纤维周围和其断头附近的基体区域检测应力的空间分布而言，光弹性技术要优于光学方法。声发射技术能容易地应用于包括金属和陶瓷基复合材料之类的不透明基体材料。对不透明的聚合物基复合材料来说，基体材料能被化学分解或烧毁来得到断裂的纤维。另一方面，就金属基复合材料而言，也可用加载后的试样抛光来暴露纤维（Yang 等，1991）。

这个实验的一个主要限制是基体的拉伸应变一定要远大于纤维的拉伸应变。更重要的是基于纤维断裂长度所确定的 τ_a 的有效性不仅取决于 τ_b 而且更主要是取决于组分的性能（如基体剪切屈服强度 τ_m 和纤维与基体间泊松比的差值），其中组元的性能还影响失效形式（如界面脱粘和纤维非脱粘断裂）。Bascom 和 Jensen（1986）认为这个试验中的剪切力的转递常受到基体 τ_m 的限制而不是界面 τ_b 的限制。纤维结构性能会引起实验结果解释的复杂化（例如，芳纶纤维在其表面上与可裂成微纤（Kalanar 和 Drzel，1990））。因此，使用(6-8)式来计算 τ_a 时用的是实验中的 l_c 值，而不是从原来假设的已知值 τ_m 中计算出来的 l_c 值，因为该式需要一个完全塑性的基体才是有效的。另一个重要的事实是对一个给定的复合材料系统而言，纤维的实际断裂长度和强度不是常量而是取决于试验规的长度。这个需要通过下式再使用(6-8)式解出：

$$\tau_a = K\frac{d\ \bar{\sigma}_f}{2l_c} \tag{6-9}$$

式中，σ_l 是在试验规的长度等于断裂长度 l 时纤维的拉伸强度，K 是一个常数，它取决于纤维断裂长度和强度的变化。如果断裂长度在 $l_c/2$ 和 l_c 之间变化，$K=0.75$ 可以取作为平均值(Winolkiatisak 和 Bell，1989)。在对纤维断裂长度和纤维强度的统计估算时，Drzal 等人(1980)以 Γ 函数的形式表达常数 K 和形状因子 m 的关系

$$K = \Gamma(1 - 1/m) \tag{6-10}$$

一个更有力的分析就是使用 Monte Carlo 模拟处理。Hengstrenberg 和 Phoenix(1989)及 Netravali 等人提出

$$K = [A/2]^{(1/m)/m} \tag{6-11}$$

式中，无量纲参数 A 表示平均形状系数(l/l_0)，l_0 是特征长度，其变化范围在 1.34($m\to\infty$)和 1.96($m=3$ 为实验中典型的极小值)之间。因此，K 在 0.67(m 值非常大)和 0.97($m=3$)之间变化。

• p. 254 •

6.2.3.6　纤维拔出试验

纤维拔出试验是使用直线纤维段并将其埋入如图 6-5 所示的不同几何尺寸的基体中。这个试验是测量用以脱开界面结合和克服摩擦阻力来拔出纤维的作用力，而且这个作用力可以成为界面完全脱粘后埋入纤维长度 l 的函数[图 6-5(a)]。所以，对一个宽范围的 L 值来说，对给定系统中界面的所有相关性能的正确估算需要实验结果。所容许的 L 值通常是比较短，尤其对具有较高 τ_b 和纤维 d 值小的复合材料系统，常会引起实验的困难和造成大的数据分散。例如，碳纤维-环氧树脂基体系统的最大容许值 L 小于 1.0mm (Pitkethly and Doble，1990；Marshall and Price，1991；Kim et al.，1992a)。需要先设计一个特殊夹具去制造并固紧薄的基体块。此外，很难避免在纤维周围形成一个升起的弯月面从而会引起试验结果估算不正确。为了避免这个问题，Miller 等人(1987)设计了一种新的尝试，他们将少量的液体树脂滴在纤维上在凝固以后形成一个椭圆状的同心微滴，如图 6-5(b)所示对热塑性基体而言，已经开始使用显微脱粘技术(McAlea 和 Besio，1988；Chuang 和 Chu，1990)。

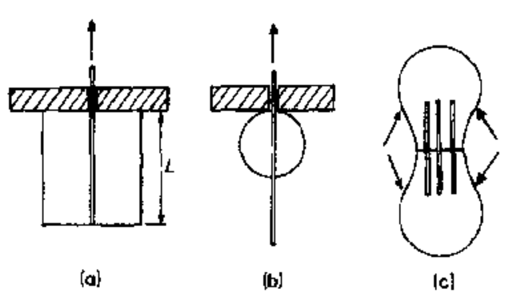


图 6-5　各种纤维拔出试验的试验图解：(a)薄片型；(b)微观脱粘；(c)多根埋入纤维的双重拔出

纤维拔出试验不仅广泛地应用于聚合物基复合材料，而且还应用于一些陶瓷基复合材料、水泥基复合材料以及钢丝增强橡胶基复合材料。对水泥基复合材料来说，多根纤维比单根纤维排列更为可取，如图 6-5(c)所示(Naaman 和 Shah，1976；Mande 等，1987)。

脱粘和纤维拔出过程的理论分析是从假设一个均一的界面结合强度 τ_b 或基体剪切强度 τ_m 条件下的韧性基体复合材料(如钨丝与铜基体)体系发展起来的(Kelly 和 Tyson，1965)。然而，对脆性基体复合材料来说，因为在 L 长度上的界面脱粘不是线性的，所以界面剪切应力 τ_i 不是均一的，也不是内应力的函数。关于脱粘、拔出应力及 L 的理论联系已由两种不同的近似方法得到。一种是基于最大剪切应力临界值(当 τ_i 超过 τ_b 而完全的脱粘不稳定地发生时)。另一种是基于这样一个断裂力学概念，即脱粘区域可认为是一个界

面开裂，而且它的扩展取决于能满足断裂能的临界值。这两种近似方法都使用剪切滞后模型，即一根纤维被固定在一个同心圆柱基体的中心，作为试样的几何形状。

• p. 255 •

由于 Gray 作了关于剪切强度方法的综述现在此领域有了最新的进展，特别是 Hsueh (1988，1990a)改进了脱粘临界值。而且还提出了一个包括在基体内部的剪切变形影响在内的逐步稳定脱粘假设。Leung 和 Li(1990)研究了一个"双向脱粘"模型，这个模型假设脱粘开始于埋入纤维的最远端。这个模型不同于假设脱粘裂纹扩展仅从自由纤维端开始的传统分析。其它的研究成果还包括 Banbaji(1988)的工作，他认为沿着纤维长度方向的残余夹持应力是变化的。另外，Sigl 和 Evans(1989)给出了这一问题的热力学分析。

断裂力学方法包括 Gurney 和 Hunt(1967)及 Outwater 和 Murphy(1969)的工作。他们认为埋入深度 L 完全脱粘时来自纤维内能的释放率等于界面断裂能增量(这个增量是界面断裂韧性 G_{ic} 和圆柱脱粘区域 $\pi a^2 b$ 的产物)。因此，在纤维中得到恒定的脱粘应力 σ_d：$\sigma_d = 2[E_f G_{ic}/a]^{1/2}$。

Later，Stang 和 Shah(1986)基于一个可塑性分析推导出一个脱粘临界值。Wells 和 Beaumont(1985a)认为在脱粘区域的非线性摩擦和纤维泊松压缩的影响是存在的。Piggott(1987)认为在脱粘区域纤维轴向的和基体剪切变形的总的弹性应变能直接等于界面断裂能(这不是一个合适的断裂力学方法)，并提出脱粘应力 σ_d 大约分别与极短纤维埋入的深度 L 及长纤维埋入深度的平方根 $L^{1/2}$ 成正比。Penn 和 Lee(1989)通过引入脱粘区域的储藏能和一个用裂纹扩展分析得出能量变化率来纠正了 Piggott 的结论。最近 Gao 等人根据类似于以上 Well 等人的假设，提出了一个新脱粘临界值(Well Beaumont，1985a)。然而，它的主要特点是如果脱粘和脱粘后摩擦拔出应力之间的关系和 L 值是建立在实验基础之上，则此模型能够确定固有的界面性能，它包括界面断裂韧性 G_{ic}，摩擦系数 μ 和在界面脱粘区域的残余夹持应力 q。(Kim 等，1992a)。最近另外一些使用断裂力学方法从事研究这个问题的人还有 Pally 和 Steuens(1989)及 Hutchinson 和 Jensen(1990)；后者通过热力学分析也认为在纤维轴向存在有残余应力的影响。

根据 Gao 等人的研究结果，在稳定脱粘过程中的部分脱粘应力 σ_d^p 由两部分组成：无摩擦脱粘应力分量 σ_0 和摩擦应力分量。其中摩擦应力与$(\bar{\sigma}-\sigma_0)$成正比[Kim 等，1991，1992a]

$$\sigma_d^p = \sigma_0 + (\bar{\sigma} - \sigma_0)Q \tag{6-12}$$

$\bar{\sigma}$ 是长的 L 值时的渐近脱粘应力，它与 q_0 的关系可由下式给出：

$$\bar{\sigma} = -(q_0/k)[1 + (\gamma/\alpha)(\nu_m/\nu_f)] \tag{6-13}$$

式中

$$k = (\alpha\nu_f + \gamma\nu_m)/\{\alpha(1 - \nu_f) + 1 + \nu_m + 2\gamma\}$$

且 $\gamma = a^2/(b^2 - a^2)$

无摩擦脱粘应力 σ_0 是 G_{ic} 的函数，可由下式给出：

$$\sigma_0 = \left\{\frac{4E_f G_{ic}[(1 - 2k\nu_f) + (\gamma/\alpha)(1 - 2k\nu_m)]}{a(1 - 2k\nu_f)}\right\}^{1/2} \approx \left\{\frac{4E_f G_{ic}}{a(1 - 2k\nu_f)}\right\}^{1/2} \tag{6-14}$$

• p. 256 •

在更精确的断裂分析中，开始考虑在结合区域存贮的应变能的作用(Zhou 等，1992)，

σ_{fr} 随着与全部埋入纤维长度 L 有关系的脱粘长度 l_d 而变化。无量纲系数 Q 可用下式表示：

$$Q \approx 1 - \exp(-\lambda l_d) \tag{6-15}$$

式中，λ 是长度倒数，它给出了有效摩擦剪应力转换量，而且通过下式和摩擦系数 μ 发生关系 $\lambda = 2\mu k/a$。

因此，根据一个给定的复合材料系统的 L 值，能在不稳定态获得最大脱粘应力值（Kim 等，1990）。完全脱粘后的起始摩擦拔出应力 σ_{fr} 的解可以通过将 $\sigma_0 = 0$ 代入（6-12）式和无量纲系数 Q 来确定。其中，Q 的值取决于全部埋入的长度 L 与脱粘长度 l_d 的关系，此地取 $l_d = L$。所以

$$Q_{fr} = \bar{\sigma} Q_{l_d} = L \tag{6-16}$$

6.2.3.7 纤维推出（或顶出）试验

顶出技术（或与拔出试验相反的称推出试验）使用一个具有各种端头形状和尺寸的显微硬度压头去施加应力将纤维一端推出基体的抛光表面[图 6-6(a)]。一开始，逐步地对于一个原试样施加压力直到首先观察到脱粘而且能够测量相应的力及纤维的位移。虽然适当地准备工作是很困难的，但已知埋入深度的薄片试样在完全脱粘后是可以测量其摩擦性能的。这个技术最初是从聚合物基复合材料发展起来的（Mandell 等，1980），这种方法已证实对陶瓷基复合材料非常有用，由于在纤维拔出试验时经常遇到试验和试样准备的困难（例如纤维对轴不准或高模量纤维在夹具中断裂）。另外，这个试验优于纤维拔出试验的地方是它可以用来针对高纤维体积分数 V_f 的复合材料试样来研究纤维相互作用的影响。

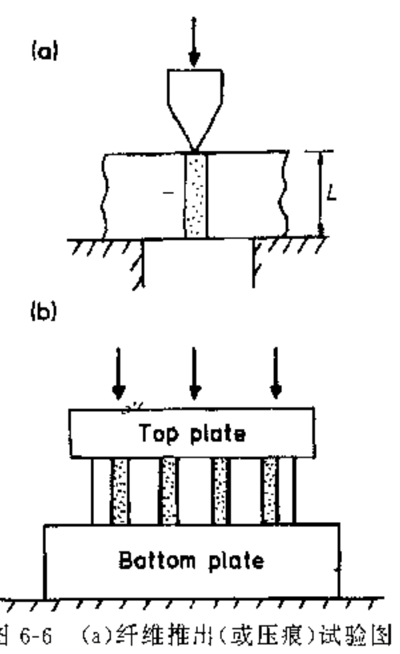


图 6-6 (a)纤维推出(或压痕)试验图解；(b)薄片压缩试验

• p. 257 •

纤维推出问题可以像纤维拔出一样可以用剪切滞后模型来分析，但需要做些修正。这些修正包括界面剪切应力符号的变化和合适的修正边界条件。此外，对纤维推出而言，界面径向应力随纤维轴向（压缩）应力而增加，因为这里的纤维是泊松膨胀而不是像纤维拔出时的收缩。由于在一些复合材料体系中的这个泊松效果会决定整个脱粘和脱粘后摩擦推出过程，所以界面性能有意义的计算需要有个详细的应力分析。就从纤维拔出和纤维推出两种试验来比较，有许多人目前对纤维推出试验感兴趣（Bright 等，1991；Hsueh，1990b Lau 和 Mai，1991b）。

的确，从纤维推出获得的结果非常类似于纤维拔出。因此，逐步稳定脱粘过程中的部分脱粘应力 σ_d^p 和摩擦推出应力 σ_{fr}（完全脱粘后）为

$$\sigma_d^p = \sigma_0 + (\bar{\sigma} + \sigma_0) Q' \tag{6-17}$$

$$\sigma_{fr} = \bar{\sigma} Q'_{l_d = L} \tag{6-18}$$

纤维推出过程中的无量纲系数 Q' 为（Lau 和 Mai，1991b）

$$Q' \approx \exp(\lambda l_d) - 1 \tag{6-19}$$

6.2.3.8 薄片压缩试验

薄片压缩试验，利用了纤维和基体之间弹性模量的差别。是对陶瓷基复合材料纤维拔出进行了改进的试验方案；这个试验是在两块板片之间对含排列纤维的复合材料抛光薄片，进行压缩[图 6-6(b)]。当施加临界载荷时，在试样上表面附近发生界面脱粘，而且当硬质底板(例如 Si_3N_4)能保证在试样底部有一恒定的应变时，则在具有加工硬化特点的软质顶(例如纯 Al)处的纤维将会突出顶入薄板。当卸去载荷时，纤维部分地松弛返回基体，因此界面性能可以从在一定载荷下纤维的突出到卸载时的残余突出量估算出来。截止到目前，除了 Shafry 方法以外，仍没有合适的全面的理论分析。Shafry 等人 1989 年使用纤维拔出获得的边界条件(Gao 等，1988)和在卸载后的纤维应力松弛的结果为脱粘长度 l_d 和恒定的界面摩擦应力 τ_f 推导出了一个近似的方程(Marshall 和 Oliver，1987)。

6.3 纤维的表面处理

对不同种类的纤维来说，有许多有关表面处理的选择和应用的因素。例如，在聚合物基复合材料中玻璃纤维和碳纤维表面上涂以极薄的油剂，根据纤维预期的应用，油剂有下列用途：(a)防止纤维表面破坏；(b)将纤维结束在一起使之容易加工；(c)润滑纤维以使它们能承受随后加工过程中的磨损应力；(d)施加抗静电性能；(e)在纤维表面和基体之间提供化学连接从而提高界面结合状况。这一章先涉及高性能纤维的表面处理，这些纤维包括玻璃、碳(或石墨)、芳纶和一些陶瓷纤维。因为复合材料需要热和化学相容性，所以针对不同类型的基体材料，即使同一种纤维，其表面处理方法和改善界面性能的确切机制也是不同的。聚合物基体复合材料中的纤维表面在经过处理后应能增加界面结合力并在使用中保护界面，尤其在存在潮气的环境下。对许多金属和陶瓷基复合材料来说，由于在相界区域有不合适的或过分的反应性，所以化学相容性是一个严重的问题。因而，通常将纤维表面处理成带有扩散障碍的涂层以防止纤维受到过度反应的破坏。再者，界面的稳定性也是非常必要的，因为这些复合材料需在高温下使用。

• p. 258 •

在先进纤维复合材料的设计方面处理过的纤维和改善后的界面能否产生合适的特性及对它们正确的评价是非常重要的。除了在 6.2.3 节所讨论的力学试验方法以外，在复合材料断口形貌研究中，使用常规的光学和电子显微镜(扫描电镜 SEM、透射电镜 TEM)以及最近发展起来的扫描隧道显微镜(STM)和共聚焦扫描显微镜对将在本章 6.4 节要讨论的界面相关失效的显微机制给出了有价值的解释。此外对界面的主要了解的贡献是由使用最高级先进分析技术提供的，这些现代技术可允许研究者探测界面的物理和化学性能。这些技术包括 X 光电子谱仪(XPS)、俄歇电子谱仪(AES)、离子散射谱仪(ISS)、扫描二次离子质谱仪(SIMS)、傅里叶转换红外谱仪(FT IR)、表面增强拉曼谱仪和高分辨固体核磁共振(NMR)等。其它系列的技术及它们的介绍已由 Adamson(1982)和 Lee(1989)给出。在本卷的第二章也可以找到纤维表面处理的讨论。

6.3.1 玻璃纤维(GF's)

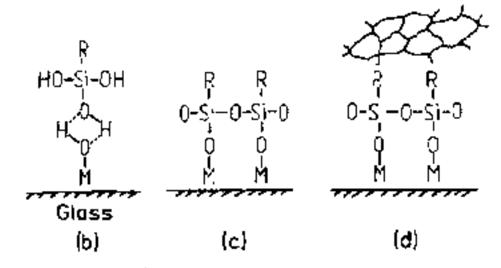


图 6-7 偶联剂的功能:(a)有机硅烷水解形成硅醇;(b)硅醇的羟基与玻璃表面之间的氢键;(c)结合在玻璃表面的聚硅氧烷;(d)与聚合物反应的官能 R 基团[摘自 Hull(1981)]

硅烷处理的使用已大大增强了玻璃纤维与热固性树脂之间的界面结合。由于 Plueddemann 早期开创性的工作,才有了关于玻璃纤维用的硅烷偶联剂的有价值的信息(Hull,1981;Ishida,1984;Cooke,1987)。关于硅烷偶联剂功能的简单模型图解如图 6-7 所示。这些硅烷偶联剂的化学结构式表现为 X_3Si R,多功能分子基团一端与玻璃纤维起反应,另一端与聚合物相起反应。R 是一个与树脂起反应的基团,而 X 是一个能水解而在水溶液中形成一个硅醇基团[图 6-7(a)]然后与玻璃表面的羟基起反应。此 R 基团可以是乙烯基、γ-氨基丙基、γ-甲基丙烯酰丙基等等,则 X 基团可以是氯基、甲氧基、乙氧基等。三羟基硅醇 $Si(OH)_3$ 能通过在与玻璃表面的羟基形成氢键而结合[图 6-7(b)]。这里 M 可以是 Si,Fe 或 Al(见表6-1)。

• p. 259 •

当已处理的玻璃纤维干燥时,硅醇和玻璃纤维表面上的 M-OH 基团之间以及表面上的相邻硅醇分子中间要发生缩合反应(Plueddemann,1974)[图 6-7(c)]。因此,涂在纤维上的硅烷在尚未固化的树脂上面形成一个 R 基团的表面。在固化过程中,R 基团与聚合物树脂(例如环氧树脂系列)中的活性官能团反应而与聚合物形成一个稳定的共价键[图 6-7(d)]。因此,选定 R 基团和树脂的官能团是很关键的,而且,它们能在给定的固化条件下互相发生反应。另外,选取的 X 基团必须能水解来保证硅烷与玻璃纤维表面的 M-OH 团发生反应。

影响偶联剂和以后复合材料力学和物理性能的因素有以下一些,这些因素包括处理溶液中的硅烷结构和它的官能性、干燥条件、纤维的布局和表面的化学成分。使用各种表面分析技术做出的大量的试验结果可用来支持在硅烷偶联剂存在条件下树脂基体与玻璃纤维之间的反应。例如,使用傅里叶转变红外光谱可以发现高表面积的氧化硅与含乙烯基官能团硅烷之间的反应(Ishida 和 Koenig,1978);使用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)还可以发现 E-玻璃上的氨基硅烷[例如,E-玻璃纤维上的 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)]及 N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷(MPS)与环氧树脂间的反应(Antoon 和 Koenig,1981)和 E-玻璃上的乙烯基三乙氧基硅烷与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂之间的化学反应(Koenig 和 Shik,1971)。化学结合理论成功地解释了许多在用硅烷处理过的纤维所制成的复合材料中观察到的现象。一个单层硅烷通常产生不出最佳的力学强度,所以一定有其它重要机制在界面附近产生。现已建立的一个观点认为界面结合是靠硅烷而不是靠化学反应性来结合,这个观点已被相界区域互相扩散和互穿网络

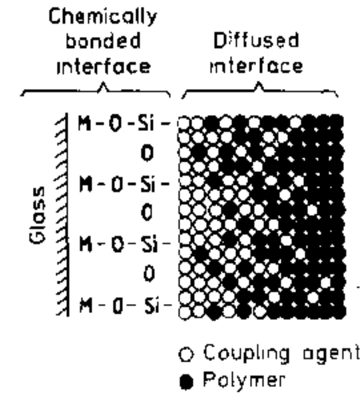


图 6-8 一个硅烷处理过的玻璃纤维-聚合物系统中的相互扩散和互穿网络图解

(IPN)的形成作出了很好的解释(Plueddemann 和 Stark,1980;Ishida 和 Koenig,1980)(图 6-8)。Ishida 和 Koening(1979)在使用傅里叶转变红外光谱仪对含有苯乙烯单体的 γ-甲基氨基丙基三氧基硅烷(γ-MPS)的研究中发现 γ-MPS 的羰基的振动频率在基体的聚合作用中产生了位移。此聚合的 γ-甲基氨基丙基三氧基硅烷与均聚 γ-MPS 且无基体与其共存时的光谱频率是不同的,这个现象是显示了共聚过程。相互穿透过程也可以在 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)/聚乙烯中观察到(Sung 等,1981)。存在两种相互混合形式包括树脂穿透到化学吸附的硅烷层中和物理吸附的硅烷分子迁移到树脂中。

具有硅烷偶联剂的两种主要结合机制称之为化学反应理论和互穿网络理论。这二者的协同作用对热固性基体复合材料似乎是极其重要的。尽管含有硅烷处理的纤维的复合材料的抗弯强度有相当大的改善,尤其是表 6-3 的模压试样,但是热塑性基体化学结合的内容仍不太清楚。显然,硅烷与聚合物基体的溶解性和相容性在热塑性基体中虽是很重要的,但化学反应性能添加额外的强度。通过剪裁去除热塑性塑料中的一些不反应的分子可以改善反应性,因此使界面上含有能和偶联剂结合的特殊官能团。另一个研究方法是从表面油剂上的化学组成入手,这种油剂能诱发靠近纤维附近分子产生局部断链以允许化学反应进行并直接与分子发生偶联。

• p. 260 •

表 6-3　玻璃纤维-热塑性塑料基体复合材料中由于硅烷处理后抗弯强度的提高

聚合物-硅烷系统	强度提高百分数			
	模压成型		注射成型	
	干	湿[a]	干	湿[a]
尼龙-氨基硅烷	55	115	40	36
尼龙-阳离子硅烷	85	133	40	15
PBT[b]-氨基硅烷	21	—	23	24
PBT[b]-阳离子硅烷	60	47	28	11
聚乙烯-硅烷	8	18	7	10
聚乙烯-硅烷	86	89	15	16

[a]在开水中放两小时以后;[b]聚对苯二甲酸丁二酯。

除了上面讨论的化学反应和互穿网络以外,硅烷处理的另一个重要特点是其给予玻璃纤维一个抗水的结合。未处理的纤维-树脂基体界面会发生水解效应。小分子水通过扩散并通过树脂的裂纹和孔洞以及沿着纤维的毛细管道浸入到界面而被玻璃吸收。水使纤维-基体界面存在的物理结合发生水解,破坏吸附作用且最终导致整个系统的力学破坏。对热水而言,除了以上的影响以外,由于在树脂中发生低分子量材料的浸出现象,所以树脂的收缩将代替膨胀。沉积在玻璃上的硅烷薄膜必然被含水的有机溶剂一起提取,从而在相界面上出现三个不同结构的区域(Ishida 和 Koening,1980)。最外的一层被定义为物理吸附区域,它是由弱的齐聚硅氧烷组成,即使在室温下它也很容易地被水提取。另一层是当其在沸腾热水浸泡长时间后,它也会容易地被水提取,这个区域称为化学吸附层是主要由较高齐聚的硅氧烷组成的具有较好抗水解区域。邻近玻璃表面的最内层区域是稳定的且能阻碍被水抽提,它称之为化学反应区域,这个区域有强烈的互穿交联和三维的硅氧烷

网络。这个区域主要起到阻碍热水对硅烷处理过的复合材料界面的攻击。事实表明，较厚的硅烷层并不一定对界面结合的水热稳定性有所提高，相反，它也许对界面强度有负面效应。

Koening 和 Emadipour(1985)提出对界面剪切强度能产生最佳效果上存在一个最优化硅烷浓度(例如二氨基硅烷的浓度为0.5%)，还有在复合材料制备之前先将厚层部分去除也会增加力学性能(图 6-9)。这些硅烷的每一个区域的单独特性对在干和热/湿条件下复合材料的界面稳定性和力学性能都有显著的影响。

• p. 261 •

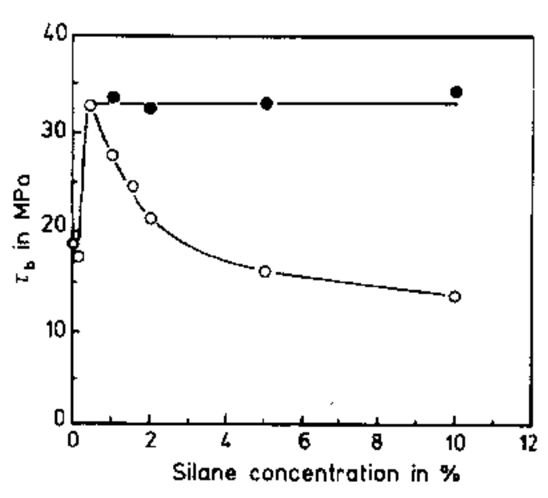


图 6-9 二氨基硅烷溶液浓度和改善对玻璃纤维增强复合材料界面结合强度 τ_b 的影响；○硅烷处理的。●硅烷处理后并且部分的去除

6.3.2 碳纤维(CF's)

碳纤维增强聚合物剪切强度弱的主要是由于纤维-基体界面缺乏结合力。另外，当使用高模量纤维即碳纤维的晶体有序性高时，层间剪切强度明显地降低，情况确实如此。结果为了提高纤维-基体界面结合。人们做了大量关于用各种氧化工艺对碳纤维进行表面处理的工作。氧化工艺有许多作用：即通过表面粗糙化和凹坑来增加纤维的表面积、去除弱的表面层、改变表面的化学性质、改善树脂对纤维的润湿性或增加氢键或共价键结合的可能性。碳纤维与聚合物基体的结合机制同玻璃纤维一样复杂，而且就碳纤维表面来说，则更为复杂，因为这个表面更具有活性且易于吸收气体。表面氧化处理可产生大量的活性官能团。涉及碳纤维表面处理的重要进展能够在下列文献中找到：Scola(1974)，Delmonte(1981)，Riggs 等(1982)，Donnet 和 Bansal(1984)，Ehrburger 和 Donnet(1985)，Wright(1990)和 Hughes(1991)。

6.3.2.1 碳纤维表面处理的类型

碳纤维的表面处理可分为氧化和非氧化处理两大类。氧化处理可又再分为在包括氧等离子气体中侵蚀等气体的干法氧化和由化学或电解进行的湿法氧化。非氧化处理包括进行高活性形式的碳沉积，例如高效晶须化，还有等离子气体聚合以及在碳纤维表面上进行共聚物涂层。

• p. 262 •

干法氧化处理是用空气、氧气或含有臭氧和二氧化碳的氧气在低温或高温下进行的。在高温下的处理是很激烈的且常引起碳纤维表面过量的腐蚀成坑，从而引起纤维强度的下降(Novak，1969)。氧化结果是使表层不均匀地烧蚀而形成线状蚀坑，且这些线状蚀坑聚结成沟槽而形成高的表面粗糙度。这些活化的部位和碳纤维表面上存在的棱边或碳基片的不完整部分相联系。表面上残存的金属杂质如 Cu，Pb，V 和过渡金属的氧化物即使在低温下也能加速氧化分解速率(McKee，1970)。等离子气体侵蚀可以在较低的气压下提

供一个低能微波等离子体。这个气氛可以是像氩气一类的惰性气体，也可以是像氧和氮一类活性气体(Donnet 等人，1988；Yuan 等人，1991；Bascon 与 Chen，1991)。

一系列的液相氧化剂如硝酸、酸性重铬酸钾、次氯酸钠、过氧化氢和过硫酸钾已经得到不同程度地成功使用。一般来说，液相处理要比气相处理温和且不会引起过量的蚀坑和纤维强度下降。一些因素像酸浓度、暴露时间和温度以及处理模式等一系列因素将影响氧化过程的效果。因此，依据碳纤维的类型、随着硝酸处理时间和温度以及酸浓度的增加，可以增加表面积、表面功能性和表面氧化物含量(Herrick，1968；Scola，1974)。这个处理通常会引起明显的重量损失和由于去除表面不规则部分而形成纤维表面光滑化(Donnet 和 Ehrburger，1977)。

对商业上的碳纤维处理来说，电解或阳极氧化方法是最快的、均匀的和最适合大量生产过程的方法，而且也是广泛应用的方法。许多电解质都已试验过，这些电解质包括含碱的、含硝酸的、含硫酸和磷酸的、高锰重铬酸和碳酸氢氨。大部碳纤维的氧化机制呈现的特征是 CO_2 和溶解在电解质(在碱性溶液)或附着在碳纤维(在硝酸溶液)表面的分解产物同时形成。在表面形貌和纤维面积上的变化是仅仅一个小的重量损失而已(此损失一般小于 2%)。

一系列的非氧化的碳纤维表面处理已经发展起来，它们包括晶须化、等离子气体聚合和一定形式的有机物和聚合物涂层的应用。晶须化包括非常薄但高强度的化合物单晶体的形核和长大。这些化合物为碳化硅(SiC)、二氧化钛(TiO_2)和氮化硅(Si_3N_4)，且这些化合物是垂直于纤维方向在纤维表面形核长大(Goan 和 Prosen，1969)。晶须是从单根纤维上开始生长，它们的生长通常在缺陷处形核，这些缺陷包括成分不均匀处、金属夹杂物或结构不规则和残缺处。等离子气体聚合技术是利用可聚合的像乙烯(Jang 等，1988)、丙烯腈和苯乙烯单体(Dagli 和 Sung，1989)。这个处理方法表现出可增加表面自由能的极性成分(Dagli 和 Sung，1989；Donnet 和 Fuilpain，1991)。一些有机的聚合物材料已被用来作为表面涂层来提高界面结合，例如像聚酰胺(Goan 和 Prosen，1969)、聚酰亚胺(Marks 等，1975)、有机硅烷(Goan 与 Prosen 1969)还有其它像苯乙烯和顺丁烯二酐之类的交替和嵌段聚合物(Riess 等，1974)。聚合物用作涂层使用的基本要求是它能以共价键或离子键的形式固定在纤维表面上，且和树脂基体相容。如聚合物涂层使其官能团能与树脂基体反应，即将获得较好的效果(Subramanian 等，1978)。

• p. 263 •

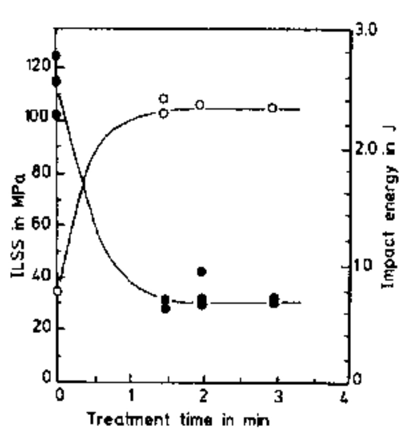


图 6-10 碳纤维表面处理程度对 CFRP 的 ILSS(○)和冲击能(●)的影响[摘自 Goan 等人(1973)]

6.3.2.2 表面处理对复合材料的影响

碳纤维表面处理对复合材料性能的主要影响是增加层间剪切、抗弯和拉伸强度。然而这些不可避免地伴随着冲击断裂韧性(单向层板)或缺口拉伸强度(多向层板)的损失(图 6-10)(Goan 等，1973；Dauksys，1973)。因此，总要有一个精细的平衡来确保足够的强度和韧性。强度性能的增加取决于纤维弹性模量(例如，层间剪切强度的提高是靠高模量纤维来获得)、表

面处理程度和使用特殊树脂基体及固化剂、其它的复合材料性能也已被认识到：随着处理程度的增加，压缩强度轻微地增加（Norita 等，1986），但裂纹引发可使模式 I 层间断裂韧性 G_{Ic}几乎翻了一番（Ivens 等，1991）。总的说来，由于纤维的泊松效应，并通过增加必要载荷会引起界面的横向拉伸破坏，从而增加界面结合强度 τ_b，由此可以提高复合材料的抗压强度。同时，分层破坏也被降低以利于纤维的微观屈曲（Drzal 和 Madhukar，1991）。由于纤维表面处理而使 τ_b 和 G_{Ic}提高的现象已被纤维断裂实验和纤维拔出实验中（Drzal 等 1983a；1983b）的直接测量而证实（Baillie 和 Bader，1991；1992）。

6.3.2.3　表面处理对纤维性能的影响

由于各种各样表面处理技术的应用，复合材料强度性能（例如层间剪切强度、拉伸强度和压缩强度）的增加与表面积、粗糙度、表面官能团及薄弱处层的去除等因素相联系。然而，界面结合强度对这些因素没有一个简单的依赖关系。由蚀坑的形成或沿着长度方向皱折的增加而造成表面积的增加能提高基体的机械锚接和基体与纤维之间相互渗透作用、然而，因为粗糙化的作用主要仅在沿纤维轴向发展，结果导致同样方向上界面结合的提高，这种结果是在平行于纤维轴向施加应力时，观测到粘结作用明显增加所证实的（Donnet 等 1974）。当纤维被液体树脂完全润湿时，粗糙度仅是一个改善因素。除非树脂渗入到纤维的粗糙部位，否则随着聚合过程的进行将生成一些界面孔洞。这些界面孔洞会引起界面结合的过早破坏。酸处理碳纤维的另一个重要特性是带有各种缺陷的最外薄弱层被氧化去除，从而使表面能承受更高的剪切载荷（Drzal，1983a），又如纤维强度经阳极化处理会呈现出突然提高的现象（Bader 等，1991）。与之相反，在氮气或氧气中的等离子气体侵蚀会导致纤维表面层过多的去除，从而降低纤维直径达 22%（Jang 等，1988）。

• p. 264 •

尽管对表面处理产生的化学基团本质的研究进展给予了相当的考虑，但关于化学结合是否真正在界面上产生至今仍有不同的说法。根据 Horie 等人的观点，图 6-11 给出了氧化过的碳纤维与环氧树脂之间化学反应的图解模型。由于碳纤维的羟基和羧基与树脂的环氧基团之间的反应，强的共价键可能是乙醚键（-COH）或酯类键（-COOH）。Scola（1974）也认为层间剪切强度（ILSS）的较大增加（约 100%）不主要是由于表面积的增加，而很有可能是取决于处理过的纤维的表面反应特性。肯定地说，氧化处理能在碳纤维表面以生成羧基、羟基、羰基和酚基的形式来增加氧含量（经常增加一倍）和氮的含量（如果用硝酸或氨作为氧化介质）（Scola，1974）（Hopfgarten，1978）。化学反应的假设也由于用氧化后的纤维制成复合材料强度在经受湿热老化后有很好的保留率的事实而得到了支持。另外，氧化过的碳纤维表面可以具有极化表面形式，这种极化形式可提供易被树脂润湿的表面特性。实际上，不同类型树脂接触角的减小即润湿性增加早已以纤维表面处理的形式作了报道（Yamamoto 等，1971）。因而，当表面结合可由粗糙度来提高时，必须开始考虑表面基团的影响。表面基团的另一个影响是提高界面上范德瓦耳斯力建立的结合，例如色散力、极化相互作用和氢键。

图 6-11　已氧化的碳纤维表面与环氧树脂基体之间化学反应的图解模型[摘自 Horie 等（1977）]

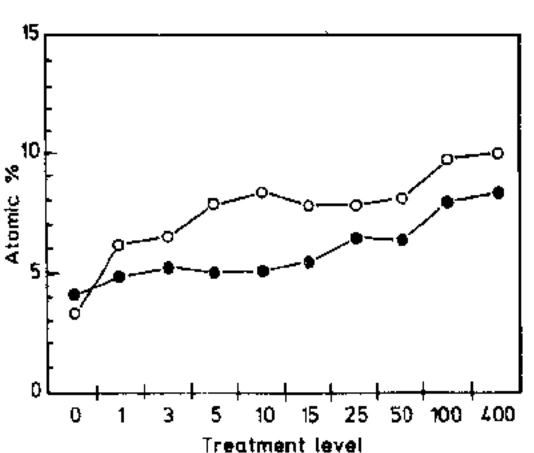


图 6-12 氧原子百分数(○)氮原子百分数(●)XA 碳纤维的不同水平的电解氧化表面处理的原子含量。商业处理水平作为 100[摘自 Baillie 等(1991)]

· p. 265 ·

根据已有的资料,可将碳纤维表面处理的影响总结如下:(a)在主要使纤维表面积发生变化并同时产生表面粗糙度发生变化的作用方面取决于氧化处理介质;(b)薄弱的表面层能够去除,这个去除作用在等离子气体侵蚀中是更严重一些;(c)在极化表面能方面出现增加趋势;(d)发生化学改性,产生出羧基、羟基和羰基团。尽管化学结合的机制,尤其是官能团至今仍没有完全阐明,但它们一定会改变碳纤维表面的能量。来自表面粗糙度的良好机械连接、增加物理界面面积以及去除薄弱表面的有益影响都会对表面结合的提高作出贡献。很明显,表面化学是一个复杂的过程,尤其当涉及具有不同原子结构及物理性能的碳纤维和大量的表面处理方法时。这些因素使得评价用哪一个机制对总的结合强度贡献最大是困难的。通过表面处理提高界面结合一定要有一个极限,而且过量的表面攻击会由于纤维的破坏而引起性能的下降。

6.3.3 芳酰胺纤维

用于芳酰胺纤维的表面处理来明显地提高界面结合强度的研究还没有像玻璃纤维使用偶联剂和碳纤维用氧化处理那样发展起来。尽管芳酰胺纤维能在复合材料结构中与大部分树脂结合,但芳酰胺纤维-环氧树脂基体复合材料的层间剪切强度及横向拉伸强度仅是玻璃纤维和碳纤维增强相应基体复合材料的一半。这些性能的低下是由于表层到心部不均匀性和这种纤维的高度取向微结构所造成的。为了提高界面结合虽作了许多尝试,但收效甚微。各种各样偶联剂已被使用和筛选过,如 Takayanagi(1982)等人用在二甲基亚砜中通过金属化作用的聚合物反应来使 Kevlar 29 纤维表面具有 n-正十八烯、羧甲基和丙烯腈那样的一系列官能团。这些措施表现出改善后的界面比原来界面粗糙度高了许多,而且提高了用含离子键聚合物制成复合材料的力学性能。有文献报道关于溴水的攻击而造成的类似粗糙化对复合材料层间剪强度的影响,但纤维有轻微的损失(Breznick 等,1987)。在同样的研究中,Vaughan(1978)将在玻璃纤维中主要发展应用的一系列硅烷偶联剂应用到 Kevlar 纤维上,发现与在干或湿老化条件下与没有处理的纤维相比,其复合材料强度略有提高。自从 Wake(1972)提出芳酰胺纤维表面可能与异氰酸酯链连接的聚合物起反应的设想以来,Eagles 等(1976)用沸水中浸泡方法研究了 Kevlar 49 纤维通过合适的偶联剂对热固性塑料的粘结作用。

Audreo poulos(1989)用像醋酸酐、甲基丙烯酰氯、硫酸和丙烯腈等活性化学物质在避免纤维重量损失的条件下来处理 Kevlar 49 纤维以保证其接枝在芳酰胺链上。由于纤维被很多化学试剂侵蚀的结果,而使得纤维的拉伸强度和以聚合物为基体制成复合材料的强度降低。唯一的例外是甲基丙烯酰氯处理过的纤维有一个中等的表面粗糙度,而且可能的

化学接枝对界面结合来说也是合适的。Keller 等(1981)也对 Kevlar 49 纤维进行处理以产生出与环氧树脂起反应的表面化学基团。这些处理的结果显示出 Kevlar 纤维在酸(HCl, H_2SO_4)或碱(NaOH)的水解作用下能产生出活性的终端的胺基团,而且低的双环氧化合物分子可以接在它上面。如果水解作用时间太长,将会导致纤维的直接的机械破坏,这将超过由提高粘结力获得的正面作用。

· p. 266 ·

有前途的化学改善芳酰胺纤维表面的处理方法是在真空、氨或氩气中的等离子处理。在氨中的等离子气体处理能增加表面上的胺浓度,这将有助于在界面形成强的共价键结合(Penn 和 Larson,1979)。这种方法将伴随着氮含量的增加,其中氮以胺基团的形式存在,但这将随着暴露时间的增加而使氧含量降低。这种处理方法将增加 50%的层间剪切强度,且其呈现的主要的破坏机制为纤维的断裂和基体的开裂,所谓基体的开裂是相对于用未处理纤维制的复合材料明显的界面脱粘而言(图 6-13)。可以看到,等离子气体处理过的 Twaron 芳酰胺纤维复合材料在水老化条件下,其弯曲强度和层间剪切强度的保持率有了提高(Verpoest 和 Springer,1988;Janssens 等,1989)。

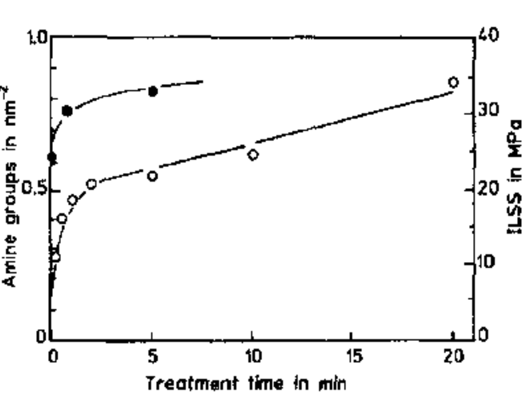


图 6-13 芳酰胺纤维的表面氨浓度(○)和环氧树脂基体、复合材料的层间剪切强度(●)与氨等离子气体处理时间的函数关系图[摘自 Brown 等人(1990)]

很明显,芳酰胺纤维表面的改善可通过化学试剂处理的方法产生能与树脂基体结合的共价键,而且等离子气体处理方法值得进行更深入的研究。尽管界面结合明显的改善是可能的,但复合材料界面上的直观破坏强度并没有很大的提高。除非改善纤维的内在微结构以产生更均匀和各向同性的材料(Kalantar 和 Drzal,1990)。

6.3.4 其它纤维

前面的章节中,主要涉及了玻璃、碳和芳酰胺纤维,而且主要讨论了广泛应用这些纤维的聚合物基体。现在纤维表面处理和涂层也广泛应用于金属和陶瓷基复合材料,尤其是下面要讨论的氧化铝(Al_2O_3)、硼(B/W)和碳化硅(SiC)纤维。尽管高温石墨纤维也已被用来增强碳和镁(Mg),但这里将不讨论它,因 C/C 复合材料仍处于大力研究阶段。由于许多纤维在与金属和陶瓷在高温下接触时,发生表面快速的反应特性,所以要特别小心以保证纤维-基体的相容性并避免纤维分解。此外,当复合材料制成后,使用温度不能接近最高水平,否则在纤维与基体的元素之间将发生明显的相互扩散控制的反应而生成一定厚度的化合物层,这个化合物层对复合材料的力学性能是有害的。在一些情况下,金属氧化物纤维(如 Al_2O_3)不容易被许多金属润湿,除非这些金属是非常有活性的(如 Zn)。相应地,有效的界面结合需要有一个反应之间的平衡和纤维的刻蚀。为了获得纤维与基体间的理想的相容性,人们已进行了一系列研究,这些研究工作包括纤维的筛选及扩散障碍涂层、基体成分及杂质含量的控制和复合材料制备过程。

· p. 267 ·

6.3.4.1 氧化铝(Al_2O_3)纤维

氧化铝纤维不易被大多数金属润湿，因为这种纤维(Al_2O_3)具有低的表面能，尤其是如果此纤维是以短晶须状态存在时。这些纤维和晶须的润湿性可以通过化学气相沉积(CVD)方法在纤维表面涂金属镍(Ni)层或含有像 Ti 那样活性金属的镍合金镀层，这里所用的基体是融熔态的银(Ag)。二元态 Ti-Ni 涂层更进一步提高润湿性且极明显地改善界面结合，这些已由复合材料拉伸强度的提高所证实。表面涂层纤维制成的复合材料的断裂模式是从界面破坏变为基体剪切破坏。Ti-Ni 涂层对像 Al 和 Ni-Cr 合金等基体也是有效的(Nicholas，1968)。在界面区域，合金元素对反应有明显的影响。例如在 Al_2O_3 纤维-Al 基体复合材料中，基体中少量的镁(小于 0.4wt%)在不引起界面有害反应情况下，将对金属的浸润和断裂拉力都很有益处。然而，增加 Mg 含量将由于在界面区域中产生反应产物 $MgAl_2O_4$ 厚度的增加而使得弯曲强度降低(Johnston 和 Greenfield，1991)。

6.3.4.2 硼纤维(B/W)

为了防止硼纤维在界面上与诸如 Al，Ti 以及包括 Fe，Co 和 Ni 等铁族金属等常用基体形成化合物，人们对硼纤维涂层进行了研究。如果用 Al 基复合材料固态成形制备，则预先存在于纤维和 Al 基体上的氧化物薄膜可以推迟反应。然而，在用液态 Al 的制备工艺中，氧化物是无能为力的。在硼纤维涂碳化硅(SiC)可提供一些保护作用，使得硼纤维与熔态 Al 长时间接触而并不降低纤维强度。如具有 0.3～0.4μm 厚度的氮化硼(BN)涂层在温度高达 800℃的熔态 Al 中也很稳定，如果涂层保持完整，则能略为提高纤维的平均强度(Vidoz 等，1969；Ryder 等，1970)。

关于在硼纤维增强体上加扩散障碍涂层用于 Ti 基体复合材料的早期的工作仅取得有限的成功(Metcalfe，1974)。硼纤维上的碳化硼(B_4C)和 SiC 及氮化硼(BN)涂层产生了类似于未涂层纤维的反应速率。这些涂层之间最主要的区别是其形成的反应产物——TiB_2 主要在含 B 涂层的场合出现而 Ti 的硅化物和碳化物则易在 SiC 涂层中形成(Wawner，1988)。应用在甲烷气体中加三氯化硼以 CVD 方法制成约 7μm 厚的 B_4C 涂层基本上能提高 Ti 基复合材料的拉伸强度(Morin，1976)。

· p.268 ·

6.3.4.3 碳化硅(SiC)纤维

商业 SiC 纤维有一系列的类型是依据施加在衬底(纤维)的涂层类型和厚度而定的，在早期的发展阶段，SiC 是沉积在钨芯纤维上而产生 SiC/W 纤维。这些纤维的表面是崎岖不平并呈结核状且对自磨损敏感，这些因素会降低纤维的拉伸强度。更重要的是，延长热暴露时间和提高温度会引起纤维强度明显的降低，这可能是由于钨芯部反应恶化所致。最后，钨芯被碳单纤维核芯取代而产生出 SiC/C 纤维。碳芯在 SiC 沉积之前通常涂以薄层(约 1μm)热解石墨以减弱碳与 SiC 之间的反应。为了进一步降低 SiC/C 纤维的极端表面敏感性，则将一薄层碳沉积在表面上。这个表面碳涂层也能减少在纤维表面晶界的应力敏感性，但存在一个非晶态富碳表面与金属基体(尤其是铸铝)的润湿问题。甚至这层非晶态富碳表面使环氧树脂引起不良粘接以及会形成反应产物(例如在铝基体中形成碳化铝)。

为了缓和这个有害作用，可通过用另外的SiC层来覆盖碳层以改善纤维表面，并命名这种纤维为SCS系列。依据用于不同金属基体来设计最外涂层及厚度，以此SCS可分为三类，分别称为SCS-2，SCS-6和SCS-8。SCS-2和SCS-8纤维在Al基体中是起作用的；而SCS-6纤维（带有一个厚的最外涂层）特别应用于需要防止高温制备时发生反应的Ti基体。SCS-2纤维在熔态Al中暴露1.5小时仍能保持原有强度，但随着热暴露的继续，强度将逐步下降，这是由于涂层的破坏和反应产物碳化铝的生成。SCS-6纤维一般涂以TiB_2涂层，这个涂层可在Ti合金和Ti-Al金属间化合物（例如Ti_3Al、TiAl和$TiAl_3$）中形成一个扩散壁垒（Donnellan和Frazier，1991）。当经受一个拉伸载荷时，脆性的TiB_2层易于断裂而加剧界面的破坏；这样能使纤维强度保留下来（Jeng等人，1991）。关于在SiC纤维表面气相沉积的其它的表面改善方法包括WC，TaC，TiN，B_4C，Al，Ni和Fe等都已进行了不同程度成功的研究。关于SCS纤维更详细的内容在Wawner作的一篇最近综述中找到（1988）。

与用CVD技术在钨或碳芯上产生SiC纤维的方法不同，可以用有机先驱体（聚碳硅烷）转变为陶瓷来制备连续SiC纤维。这个转变是沿着类似于从聚丙烯腈中生产碳纤维所采取的同样途径进行。这个技术是由Yajima等人首先发展起来，而由日本碳公司商业化的，所以这种纤维被称为Nicalon纤维。这种纤维也是在氩气中涂以热解石墨以提高其陶瓷基复合材料的强度和模量并保护纤维在复合材料制备过程中不受化学的损伤（Hwang和Jang 1991），但是，由于这个涂层的存在，总有一个弱化的界面结合。发现在氧化气氛中稳定化该种先驱纤维的过程中，由于氧加入到SiC纤维中能提高纤维拉伸强度。纤维暴露于中子和电子等各种幅射线中的有益影响也有报道。

• p. 269 •

6.4　与界面相关的断裂韧性理论

先进的纤维增强复合材料在工程应用中的有效使用需要对断裂过程如何开始和进行直到最后的破坏有一个基本的了解。尤其感兴趣的是纤维-基本复合材料在断裂过程中界面的局部情况。如果希望使界面能够控制复合材料破坏并在破坏前增加耐受性方面发挥有效的作用，必须确定此复合材料体系中的基本破坏机制或断裂韧性的原因，而后探索去利用和控制这些机制。关于纤维复合材料断裂和如何增韧的机制的研究已经有了许多理论和实验上的尝试。当含有缺陷或裂纹的复合材料在加载时，在裂纹尖端处存在一个高应变区域。同时在断裂之前，在裂纹尖端处发生各种各样的断裂机制。这个局部化区域通常称之为断裂进行区（FPZ）或破坏区。此断裂进行区的发展可给出一个裂纹扩展阻力曲线（R曲线）。关于纤维增强聚合物基复合材料中断裂进行区的断裂机制的综述可在下列文献中找到：Marston等（1974），Atkins（1975）和Harris（1980），以及最近由Kim和Mai（1991a）等人写的综述。关于破坏或断裂韧性机制的观点也适合于金属基（Ochiai，1989）和陶瓷基（Davidge，1989）复合材料。

当一条裂纹通过含有纤维或晶须的基体时，下列破坏机制可望能起作用：基体断裂、纤维-基体界面脱粘、脱粘后的摩擦、纤维破坏、应力再分配、纤维拔出等等。在这些机制中，纤维桥联、裂纹偏转和微裂纹的发生取决于与界面有关组元的强度。所有这些微观破

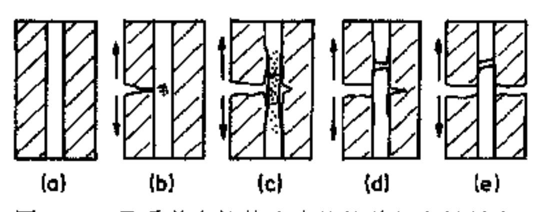


图 6-14 承受单向拉伸应力的简单复合材料中显微断裂的模型[摘自 Harris(1980)]

坏机制主要应用于大部分短或连续纤维增强的聚合物基、陶瓷、金属及水泥基复合材料，但应用的程度对不同的纤维-基体系统将是不同的。对一个给定的体系，没有必要要求所有这些断裂机制同时起作用。对某些场合，某一机制对韧性的贡献将确定整体的断裂韧性。这就是为什么在任何给定复合材料体系中对整体断裂韧性的相关贡献有时是一致的原因。实际上，没有简单而确定的理论能用来预测所有类型纤维复合材料的断裂韧性。迄今为止，许多纤维复合材料断裂韧性理论仅涉及单向纤维(尽管它们能经过适当修正应用于短而乱的纤维复合材料)。这些复合材料中断裂韧性的各种起源的特征可以从采用单一方向增加载荷下发生的宏观裂纹的扩展等一系列微观断裂现象的考虑中获得(图 6-14)。下面的章节将给出各种增韧机制，尤其与界面相关的机制，并且给出相关的公式。

· p. 270 ·

6.4.1 纤维-基体脱粘

当纤维断裂应变大于基体的断裂应变时(即 $\varepsilon_f > \varepsilon_m$)，在基体中应力集中点起源的裂纹或是被纤维阻挡(如果局部应力不是足够的高)或绕过纤维而扩展并不破坏界面结合[图 6-14(b)]。随着施加的载荷的增加，纤维和基体倾向于发生局部形变从而在界面形成较大的剪切应力。当这个剪切应力大于静态界面剪切强度时，在断裂面上开始的界面脱粘将沿着纤维方向扩展一定距离[图 6-14(c)]。由 Outwater 和 Murphy(1969)给出的脱粘韧性 R_d 可以由下面方法获得：即大于脱粘长度 l_d 且承受断裂应力 σ_f^* 的纤维上贮存的全部应变能除以复合材料的横截面积

$$R_d = \frac{V_f \sigma_f^{*2} l_d}{2E_f} \tag{6-20}$$

这种脱粘韧性是玻璃纤维-热固性基体复合材料(GFRP)整体断裂韧性的一个主要来源。Outwater-Murphy 分析的含义是剪切中纤维与基体的分离，而 6-20 式所表达的 R_d 是脱粘的结果而不是像由 Harris(1980)所指出的脱粘本身。根据这一点后人建议 R_d 应重新修正，即由纤维脱粘应力 σ_d 来代替 σ_{fc}^*(σ_d 是脱粘长度即 l_d 的函数正如 6.2.3 节所述，且一般小于 σ_f^*)。以上讨论涉及了以模式 Ⅱ 剪切的纤维-基体脱粘形式。如果结合强度 τ_b 远小于基体拉伸强度 σ_m，则称为强度比率的(τ_b/σ_m)值对于各向同性材料要小于 1/5，对于各向异性材料要小于 1/50，则拉伸脱粘会在如同 CooK 和 Gordon(1964)所提出的裂纹尖端前面的界面上发生，如图 6-15 所示。实际上，许多研究者(Tetelman，1969；Kelley，1970；Tirosh，1973；Marston，1974)已经认识到，单向纤维复合材料中这种破坏机制的发生，而且一些人已用实验证明。然而，在弱界面上的

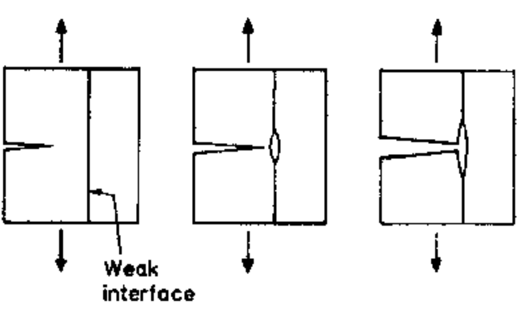


图 6-15 弱界面处拉伸脱粘机制[摘自 Cook 与 Gordon(1964)]

轴向分裂可能是由裂纹尖端区域发展起来由平行于纤维大的剪切应力分量引起的而不是由横向拉应力分量引起的，这种现象发生在高度各向异性且高体积分数的复合材料中(Harris，1980)。即使断裂的发生仅是在一些合适条件下的拉伸应力分量所致，那它对整个断裂韧性的贡献也是显著的(Atkins，1975)。所以，Cook Gordon 模型被认为主要可应用于层板结构和它的增韧机制；这个增韧机制是由于沿轴向分裂或分层是裂纹尖端变钝作用的结果，而这个变钝作用可降低在垂直于界面方向的应力集中和控制促使进一步分层裂纹数量的增加。然而，重要的是要认识到 Cook-Gordon 脱粘机制也增加了纤维拔出长度。

· p. 271 ·

6.4.2 脱粘后的摩擦

纤维与基体在界面脱粘后存在彼此之间的相对运动。此脱粘后的摩擦功等于摩擦剪切应力乘以纤维和基体之间的位移差值(Kelly，1970)。此位移差大约为平均 l_d 值和纤维与基体应变差值的乘积，则脱粘后摩擦韧性 R_{df} 为

$$R_{df} = 2V_f\tau_f l_d^2 \Delta\varepsilon / d \tag{6-21}$$

式中，τ_f 是界面处的摩擦剪切强度。由于 ε_m 在脆性基体复合材料中可以忽略，即 $\Delta\varepsilon \approx \varepsilon_f$ (Harris，1980)。可以看出，R_{df}对玻璃纤维增强复合材料(GFRP)和 Kevlar 纤维-热固性树脂基体复合材料的整体的断裂韧性实际作出的贡献。

6.4.3 应力再分配

当连续纤维被加载到大于脱粘长度的破坏时，纤维将在靠近主断裂平面区域内的弱点处断开，在破坏处，纤维本能地向后松弛而两端被基体抱住[图 6-14(d)]。由于纤维断裂后，由于贮存在纤维内的应变能的再分配，所以这个机制提供了韧性的另一个来源，假设应力从断裂端 $l_c/2$ 距离处线性地建立，则由于应力重新分配 R_r 而得到的断裂韧性已由 Piggott(1970)和 FitzRandolph 等(1972)推导出来

$$R_r = \frac{V_f \sigma_f^{*2} l_c}{3E_f} \tag{6-22}$$

它是$(2l_c/3l_d)$乘以(6-20)式中的 Outwater-Murphy 脱粘韧性。很明显，R_r 对硼纤维-环氧树脂基体复合材料(BFRP)的整体断裂韧性会作出显著的贡献(Marston 等，1974；Atkins，1975)。

6.4.4 纤维拔出

当裂纹扩展时，它将从基体中拔出破断的纤维并将产生连续的脱粘后摩擦功[图 6-14(e)]。这个断裂功的附加分量被认为是 Cottrell(1964)-Kelly(1970)提出的拔出功，基于由摩擦剪切应力 τ_f 所做的功，且 τ_f 假设在拔出离 l_{po}上是恒定的，则纤维拔出韧性 R_{po}可由下式给出：

$$R_{po} = 2V_f\tau_f l_{po}^2 / d \tag{6-23}$$

由于断裂平面的不均匀性，尤其是在高体积分数情况下，精确地确定 l_{po}的长度值是困难的。因此，以复合材料的固有性能体系来表达 R_{po}是可取的。当纤维长度小于临界传递长

度(即 $l<l_c$)时,则所有的纤维都被拔出。假设 l_{po}在 0 至 $l/2$ 之间变化且具有 $l/4$ 的平均值(Cooper 和 Kelly,1960),则 R_{po}变为

• p. 272 •

$$R_{po}=\frac{V_f\tau_f l^2}{6d}\qquad 当\ l<l_c \tag{6-24}$$

当 $l=l_c$ 时,R_{po}是最大值,即

$$R_{po}=\frac{V_f\tau_f l_c^2}{6d}\qquad 当\ l=l_c \tag{6-25}$$

如果复合材料含有长度大于 l_c 的纤维,则被拔出纤维分数是 l_c/l(基于正常可能性),l_{po}的范围为 0~$l_c/2$,因此 R_{po}变为

$$R_{po}=\frac{V_f\tau_f l_c^2}{6d}\left(\frac{l_c}{l}\right)\qquad 当\ l>l_c \tag{6-26}$$

对大部分具有热固性基体的连续纤维复合材料来说,尤其碳纤维复合材料,纤维拔出是断裂韧性的一个主要来源。即使是像碳纤维-Al 基体系统那样具有韧性金属基体的复合材料,R_{po}仍对测量到的断裂韧性作出主要贡献。

6.4.5 总体断裂韧性理论

Marston 等人(1974)和 Atkins(1975)等人基于三种主要的韧性来源,发展了整体断裂韧性理论。即应力重新分配 R_r,纤维拔出 R_{po},以及在纤维 R_f、基体 R_m 及界面 R_i 基础上新创造的表面 R_s。因此,总体的断裂韧性可由下式给出:

$$R_t=R_r-R_{po}+R_s\approx\frac{V_f\sigma_f^*}{\tau_f}\left\{\frac{d\sigma_f^*}{6}\left(1/4-\frac{\sigma_f^*}{E_f}\right)-\frac{R_m}{2}\right\}-(1-V_f)R_m \tag{6-27}$$

式中

$$R_s=V_fR_f+(1-V_f)R_m+V_f(l_d/d)R_i\approx V_f(l_c/d-1)R_m \tag{6-28}$$

此处应注意到(6-20)式中的脱粘韧性 R_d 已包括在(6-27)式的 R_s 内,同时 R_f 可忽略不计而 R_i 近似于 R_m。再者,对第一近似来说,摩擦剪切强度 τ_f 可能为(6-8)式给定的临界转换长度 $l_c(=d\sigma_f^*/2\tau_s)$的条件下界面 τ_s 上的表观剪切脱粘强度。在使用(6-27)式去预测某给定系统的 R_t 的过程中,很重要的是以上所解释的破坏机制确实存在。如果任何一种机制不存在,则相关的韧性系统一定不能包括在内。以同样的方法,Marston 等(1974)作出对碳和硼纤维-环氧树脂基体复合材料的断裂韧性理论和实验结果之间存在良好的一致性。(6-27)式假定 R_t 与界面摩擦剪切强度的倒数成线性变化,即 $1/\tau_f$ 在 $\tau_f\to\infty$情况下具有$(1-V_f)R_m$ 的低限值。图 6-16 是根据 Marston 等人的工作(1974)描绘了复合材料的拉伸强度 σ_c 随 R_t 或 $1/\tau_f$ 的变化情况。他们认为对某给定的脆性纤维-脆性基体复合材料而言,高的复合材料强度(即需要一个高的结合强度 τ_s)和高的断裂韧性(即需要一个低的结合强度 τ_s)不能同时获得,尽管这些性能可以优化到如图 6-16 中标出的 A 点。因此,应认识到在 6.3 节中已经讲述过

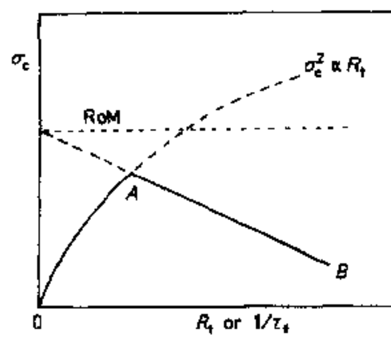


图 6-16 复合材料强度 σ_c 与总体断裂韧性 R_t 或等效的摩擦剪切强度 τ_f 的倒数之间的关系图[摘自 Marston 等(1974)]

纤维表面处理技术在提高界面结合强度上是有用时，则对断裂韧性的提高是不利的。因此需要控制表面去生产出如6.5节所讨论的高强度-高断裂韧性复合材料。

·p.273·

6.4.6 断裂韧性图

在分析单向纤维复合材料的能量吸收过程中，Wells 和 Beaumont（1982，1985b）使用了“断裂韧性图”去建立复合材料韧性与纤维、基体及纤维-基体界面等性能之间的关系。这种方法类似于已熟知的“材料性能图”，此图是由 Ashby 1989 年第一次提出的。这些

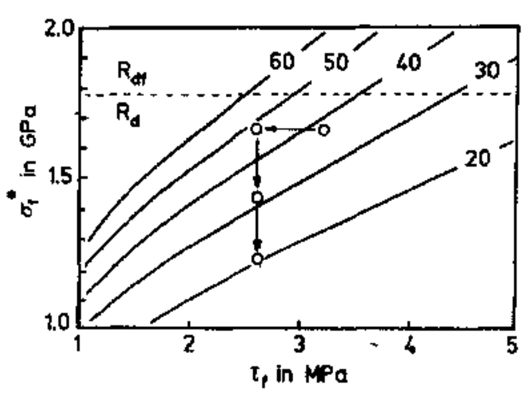


图 6-17 玻璃纤维增强复合材料断裂韧性预测的线型描述韧性图。其中所预测的断裂韧性（单位为 kJ/m^2）为纤维强度 σ_f^* 和摩擦剪切强度 τ_f 的函数

图不仅能描述材料性能对断裂韧性的影响，而且能用来解释加载速度、疲劳及不利环境对某个给定的复合材料系统的实际性能的影响。从已知的复合材料组元中已估计出 l_d，l_{po}和其它像在脱粘和拔出过程中纤维应力等其它参数，则能预测出单向连续碳、玻璃及 Kevlar 纤维增强热固性基体复合材料并能够基于三条基本主要破坏机制即界面脱粘、应力再分配和纤维拔出的总体断裂韧性。图 6-17 是一个以 kJ/m^2 为单位预测玻璃纤维增强复合材料断裂能量的一个韧性图。其中，这个断裂能量是作为纤维强度 σ_f^* 和摩擦剪切强度 τ_f。虚线和箭头分别表示从脱粘后摩擦 R_{df}到界面脱粘主要破坏机制的变化以及湿度对 σ_f^* 和 τ_f 变化的影响。τ_f 减小的优势可由整体断裂韧性的提高来清楚地表达，其中的整体断裂韧性符合 Marston 等人的理论（1974）。然而，延长在潮湿环境下的暴露会减少 σ_f^* 而导致复合材料总体韧性的降低[见（6-27）式]。

·p.274·

6.5 控制界面的增韧方法

应注意到在上一节中的已经讨论过的与界面相联系的断裂韧性理论中，复合材料总体韧性随 V_f 和 σ_f^* 的增加而增加，但随 τ_b（或 τ_a）的增加而降低，这是因为高 τ_b 降低界面脱粘和纤维拔出。已发展了大量的实验技术来提高没有掺入其它力学性能条件下的纤维复合材料的总体断裂韧性。它主要有两种近似方法：一种是依靠复合材料组元固有性能的提高；另一种取决于纤维-基体界面的合适的控制。第一种方法包括使用增韧化基体、纤维混杂化及使用大直径纤维。诸如像热固性塑料和用橡胶改善的环氧树脂这些已韧化的基体对抵抗层间破坏的复合材料的高韧性和损伤容限都是特殊有效的。然而，它们并不提高垂直于纤维方向的横向断裂韧性，除非纤维体积分数比较小而且基体韧性是复合材料总体断裂韧性的主要来源（Kim 等，1990b）。关于韧化的环氧树脂的破坏机制的综述参见 Garg 和 Mai（1988），以及 Low 和 Mai（1991）。混杂纤维复合材料在基体中含有两种或更多的纤维类型。最普通的例子就是玻璃/碳和 Kevlar/碳混杂纤维复合材料，这些复合材料中保持了来自碳纤维的高强度和高模量而提高了其冲击断裂韧性。这种韧化效果取决于纤维混

合的紧密度和叠层排列顺序。关于这个专题的进展已由 Hancox(1981)给出。使用大直径纤维能使脆性纤维-韧性金属基体复合材料的断裂韧性大幅度提高(Cooper 和 Kelly 1967)(例如 W 丝-Cu 基复合材料)。这是因为韧性基体材料体积的增加涉及到界面处的剪切流动,而这个结果意味着纤维直径 d 与纤维拔出力成正比。大直径 d 的纤维对脆性纤维-脆性基体复合材料也是有益的,因为大的 l_c 使 l_d 和 l_{po}增加[如(6-8)式所预计的],此处大的 l_c 可提供纤维所有其它性能并保持界面不变。不幸的是,许多类型纤维的拉伸强度和弹性模量随着直径 d 的增加而逐步降低。这个问题可以通过束状纤维在放入树脂基体之前先用聚合物浸渍成大直径复合丝来解决(Kim 和 Mai,1991c)。

第二种方法包括用合适的聚合物及层间分离终止剂和促进剂的纤维涂层以及降低基体内收缩应力。这些技术将在下面章节中解释。关于这些增韧方法的详细论述已由 Kim 和 Mai(1991a)给出。

6.5.1 纤维涂层和间歇结合概念

控制界面来增加聚合物基复合材料的最有效方法之一就是应用聚合物涂层,或全部或沿着纤维局部涂层。这种方法比较简便地应用于实际纤维复合材料中,并使得加涂层比没有涂层在复合材料断裂行为中有一个直接的改善。由纤维涂层使得界面性能改变的最主要的效果是改善了破坏模式和能决定复合材料断裂韧性的内能吸收能力。

• p. 275 •

6.5.1.1 间歇结合概念

间歇纤维结合方法是 Mullin 等人(1968)和 Gatti 等(1969)工作的延续。在他们的工作中,发现硼纤维涂层对防止由邻近破坏处界面迅速地脱粘引起的孤立纤维的断裂是非常有效的。硼纤维的玉米棒子形状表面造成在纤维上有间歇地涂层区和未涂层区两类型的不均匀纤维涂层方式。这个条件提供了在无涂层的低点处有纤维与基体的结合,而在高点通过涂层与基体相隔离,这种涂层有抑制界面处发生连续的和突发的裂纹扩展。

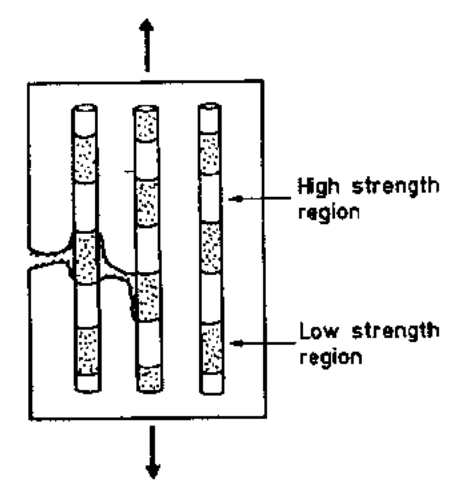


图 6-18 裂纹优先在低界面结合强度的纤维涂层区域的连接处扩展[摘自 Atkins (1975)]

Marston 等(1974)和 Atkins(1975)进一步发展了间歇结合概念并且主张如果有足够的高界面剪切应力区去保证混合强度法则(ROM)成立,那复合材料的其它区域将会有相当弱的界面结合,而这个弱界面结合将以 Cook-Gordon 脱粘机制(1964)来阻止正在扩展的裂纹。如果一个复合材料中弱和强的结合区域无规则地排布(图 6-18),那么高强度与高韧性会同时获得。Atkins(1975)使用 80%的聚氨酯漆涂层使得单向硼纤维复合材料在拉伸强度损失 10%情况下,断裂韧性却有 400%的显著提高,但用硅真空液(SVF)涂层仅有 10%到 15%的提高,尽管覆以这两种涂层材料后纤维的 τ_b 值是相近的。当然,相近的 τ_b 并不意味着相近的断裂韧性。这些情况可以用 Cook-Gordon

脱粘机制来解释，对于用聚氨酯漆涂层时可得到一个较长纤维拔出长度的结果，而在硅真空液体(SVF)涂层情况下是不存在这个机制的。Atkins 和 Mai(1976)也证实间歇涂层能很好地适用于诸如湿热老化那样恶劣的环境。此后 Mai 和 Castino 等人深入地进行了对使用硅真空液和聚酯及聚醚混合物(Estapol)涂层处理的 Kavlar 纤维增强复合材料的研究。他们研究了湿热老化、纤维规定长度上涂层百分率、疲劳破坏、应变速率及温度对复合材料材料的拉伸强度、模量、冲击断裂韧性及拔出韧性的影响。他们证实用 Estapol 涂层纤维制成复合材料的断裂韧性能增加约 200%—300%，尤其是在高温和低应变速率情况下，并且不引起强度性能任何明显的降低。

• p. 276 •

6.5.1.2　增加能量吸收：纤维涂层技术

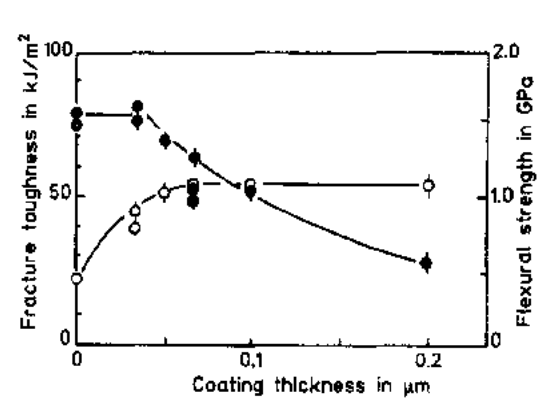


图 6-19　硅橡胶涂层的碳纤维复合材料的断裂韧性(○)和弯曲强度(●)作为涂层厚度的函数图[摘自 Hancox，Wells(1977)]

Novak(1969)和 Bader 等(1973)在碳纤维表面涂层复合材料工作的基础上，进一步认为强界面呈现低能量吸收的脆性断裂模式，而弱界面易呈现高能量吸收的多重剪切模式。同时，Beaumont 和 Philips(1972)也发现用硅液涂层的碳纤维会使纤维被一个惰性层包围，这个惰性层能降低 τ_b 从而提高碳纤维增强复合材料的韧性。Hancox 和 Wells(1977)用硅橡胶涂层也将碳纤维复合材料的韧性提高了 100%，同时根据改变涂层厚度，产生最多有 60%弯曲强度的损失(图 6-19)。因为对大多数连续纤维——聚合物基体复合材料而言，纤维拔出是断裂韧性的主要来源，因此除了有一个低的 τ_b 以外，还必须有一个足够高的 τ_f，只有这样才能提高摩擦拔出功。Sung 等(1977)对摩擦拔出功进行了研究，他们所用的增强纤维的涂层是一薄层像硅真空液体那样的应变速率敏感的粘稠液体。他们认为在给定的应变速率下，粘滞剪切应力在拔出过程中作用在纤维上，因此拔出功由选定的高液体粘滞性和薄厚度的合适涂层来达到最大值。另一些研究者也广泛地将其它聚合物涂层应用到许多不同类型的复合材料当中：例如在碳纤维复合材料中用聚砜、聚丁二烯和硅橡胶(Hancox 和 Well 1977，Williams 和 Kousiounclos，1978)；在玻璃纤维复合材料用乳胶涂层(如聚丁烯丙烯酸盐聚乙烯丙烯酸盐等)(Pleiffer 和 Nielson，1979)；在 Kavlar 纤维复合材料和碳纤维复合材料中用聚乙烯醇(Kim 和 Mei，1989a，1989b，1991b；Kim 等人，1989a)；在碳纤维复合材料中用酸酐共聚合物(如聚丁二烯-顺丁烯二酸酐共聚物、聚甲基乙烯基醚-顺丁烯二酸酐共聚物)、丙烯腈共聚物(例如丙烯腈/聚甲基丙烯酸盐和丙烯腈/缩水甘油丙烯酸共聚物)(Bell 等，1987)。尤其是，Pfeiffer 和 Nielsen(1979)用胶体乳胶颗粒通过静电引力吸附在玻璃纤维上形成一个橡胶状的均匀厚度的丙烯酸盐聚合物层可使 GFRP 的冲击韧性提高 600%而不降低强度。他们指出冲击韧性是涂层厚度和玻璃化转变温度(T_g)的函数，而当涂层具有 0.2μm 的厚度和低的 T_g 时，韧性具有最大值。Kim 和 Mai(1991b)也报道了在纤维上有聚乙烯醇涂层可以将 Kavlar 纤维复合材料和碳纤维复合材料的冲击韧性提高 100%，尤其是在零下温度时，没有层间断裂韧性和弯曲强

度的明显损失。热塑性涂层优于其它涂层的优势在于它们能在界面形成一个微观韧化层以满足其作为降低固化中基体收缩产生的残余应力的释放介质的功能(Arridge,1975)。这个韧化层还可以作为断裂抑制因子或阻碍大范围脱粘的障碍物,从而对复合材料总体韧性的提高作出贡献。

· p. 277 ·

总之,聚氨酯涂层对提高硼纤维和芳纶纤维复合材料的断裂韧性是有效的。其它涂层包括碳纤维复合材料的硅化合物涂层、碳纤维复合材料和芳纶纤维复合材料中的聚乙烯醇涂层也表现出显著的效果。然而,选择合适的涂层材料对给定的复合材料体系似乎是一个艺术问题。尽管还没有建立规律,但确定一个复合材料总体断裂韧性,而又使强度损失不大的好涂层的基本要点仍可以说清楚。这些要点如下:(a)如果固化后界面上的涂层仍保持为液态或胶状(如硅真空液和 Estapol)则具有高粘滞性的涂层更为可取,因为当纤维被拔出时它能增加摩擦剪切功(Sung 等,1977)。(b)如果涂层在固化后变成一个刚性界面层,则此界面层(涂层)韧性比基体韧性好(例如,在热固性基体中用热塑性涂层)而且还应提供一个弱的界面结合而且能保持足够的高摩擦结合。(c)涂层的厚度应保持与纤维相比具有较小的尺寸以保持复合材料强度和模量的不被降低、尤其是对某些复合材料具有非常低的 τ_b 涂层更是如此。弯曲强度和层间剪切强度将随着涂层厚度的增加而逐步降低[例如硅胶涂层(Hancox 和 Wells 1977)和聚醋酸乙烯涂层(PAV)(Kim 和 Mai,1991b)]的现象已有报道。厚涂层也会在相邻纤维非接触情况下降低最高复合材料强度所允许的最大纤维体积分数 V_f。(d)涉及到涂层与树脂基体在固化过程中的反应性和可混性有两种不同的观点。然而,一定程度的涂层与基体的反应可以增加摩擦剪切力(Mai 和 Castino,1984)。但基体与涂层材料部分或全部的混合,例如用端羧基丁二烯丙烯腈(CTBN)橡胶改进的环氧树脂(Gerard,1988),将制备出界面改善不显著的复合材料,因而这是不可取的。

6.5.2 脱层促进剂

层间复合材料在断裂中能够增加能量的吸收是在当层间结合薄弱时用改善脱层的控制来实现的。弱界面的影响是根据与扩展裂纹相关界面的取向,在裂纹尖端处施加的三轴应力将使裂纹被分层作用而终止(Almond 等,1969),从而减小了如 Cook-Gordon 机制所预想的那样的应力集中。按照这个想法,Favre(1977)通过在层间嵌入尼龙片而成功地将碳纤维增强复合材料的断裂韧性比无层间脱层促进剂的情况提高了三倍;但有一个层间剪切强度减少 25%的代价(图 6-20)。Mai 等(1982a)认为穿孔薄膜比完整薄膜更有效,这是由于分别在薄膜和穿孔区域有弱和强的层间剪切强度共存。在弱的区域发生脱粘而使裂纹前沿分叉并沿着能提高能量吸收的层间界面发生次生裂纹的扩展(Jea 和

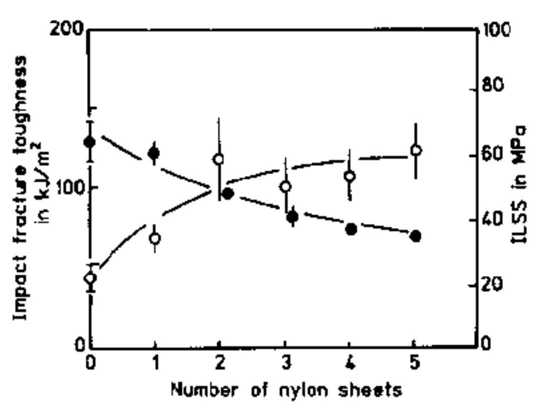


图 6-20 冲击断裂韧性(○)和碳纤维增强复合材料的层间剪切强度(●)随作为脱层促进剂的尼龙片数量的变化[摘自 Favre(1977)]

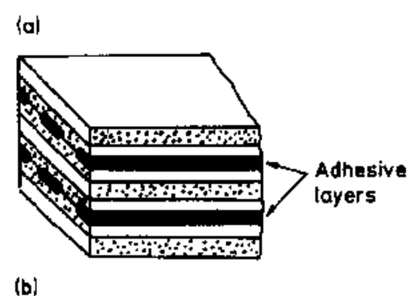
Felbeck，1980）。与此相反的是不鼓励脱层而且使剪切应力仅限制在强区域的层间传递，而强区域能保持原层间剪切强度。在类似的研究中，使用其它的薄膜作为脱层促进剂，Jang 等(1987)总结出断裂模型、能量吸收机制和有效的增韧方法等主要取决于与层片面有关的加载方向和诸如加载速率、弯曲时的宽厚比等一些试验参数。间歇层间结合的概念也已应用穿孔纸作为脱层促进剂加入水泥砂浆之中。这将增加断裂功 200%—800%，但带来 30%—50%弯曲强度的降低。

这种方法对提高层间复合材料的横向断裂韧性也是相当有效的，但在将其应用于复合材料时一定要谨慎，因脱层是一个临界寿命极限破坏模型。过量的脱层会引起复合材料刚性不能容忍的减少，并且损害复合材料的力学性能和结构整体性。

• p. 278 •

6.5.3 脱层抑制剂

脱层阻止剂或抑制剂技术使用层间交织韧性带来提高脱层裂纹扩展时的层间断裂韧性。基于早期使用的对贯穿裂纹缓冲带来抑制裂纹的概念(Hess 等，1977)，Chan 等人(1986)已将在脱层倾向自由棱边[图 6-21(a)]处成功地应用了具有低模量和高伸长的粘结层通过降低横向或贯穿厚度的层间应力来抑制脱层的扩展。和无脱层阻止剂的情况相比，这种方法有效地增加碳纤维复合材料的断裂韧性几乎 10 倍，这增加量取决于交织层的厚度和类型(Ishai 等，1988；Sela 等，1989)(表 6-4)。由韧性短纤维例如 Kavlar 纤维毡和一个粘结层(Browning 与 Schwartz，1986)制成的脱层阻止剂需要消耗脱层的额外能量，因为它需要脱粘和纤维拔出，但在仅由粘结剂组成的夹层中是不会发生纤维拔出的。脱层抑制剂概念的有效性已在循环疲劳和湿热老化条件下得到证实(Evans 和 Master，1985)。



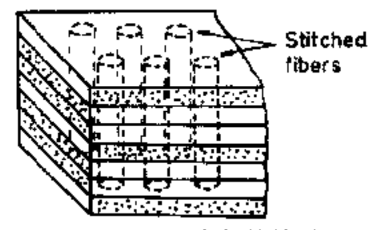


图 6-21 具有(a)交织粘结层(b)贯穿厚度方向的穿刺纤维作为脱层阻止剂的层叠复合材料构造图解[摘自 Chan (1986)和 Chung 等(1986)]

表 6-4 具有交织粘附着层作为剥离抑制剂的碳纤维复合材料的模型Ⅰ和模型Ⅱ的层间断裂韧性($G_Ⅰ$,$G_Ⅱ$)

粘附着层类型	粘附厚度(mm)	$G_Ⅰ$(kJ/m²)	$G_Ⅱ$(kJ/m²)
控制	0	0.193	0.527
Tuff-ply	0.04	0.44?	1.15
Tuff-ply	0.08	0.575	1.7
Tuff-ply	0.11	0.754	2.61
FM 73	0.12	0.975	1.84
FM 300	0.1	1.14	1.77
FM 300	0.26	1.47	2.23
FM 300	0.3	1.27	2.01
FM 300	0.68	1.48	2.32
FM 300	1.1	1.78	1.65

摘自 Sela 等(1989)。

• p. 279 •

穿刺纤维和加入贯穿层间厚度的晶须是提高复合材料层间剪切强度和脱层断裂阻力交替使用的方法。另外，通过三维编织复合材料的三个方向纤维而获得贯穿厚度的高强度。然而，穿刺针织会损坏平面内纤维并且形成孔隙，尤其是当碳纤维使用预浸处理时。轻度和重度的穿刺针织都是不可取的，而最优化的穿刺量需要能获得好的层间剪切强度和高的层间断裂韧性。编织结构复合材料即用先进纤维织品整体集成系统（如编织、穿刺针织和辫形交织技术）的韧性结构复合材料概念的最新发展已经为取得几乎没有脱层和良好的先进纤维复合材料整体结构集成化铺平了道路。关于就增韧机制和与层间界面有关的裂纹扩展的开始方向而论，脱层阻止剂概念不同于脱层促进剂方法。脱层阻止剂是想要通过抑制脱层的扩展来改善层间断裂韧性，因此它们应该有高的韧性和低的模量以帮助降低层间应力。然而，脱层促进剂目的是通过界面处横向裂纹的制动和分叉所需额外的能量吸收来增加横向断裂韧性，因而需要弱的层间结合来促进脱层。这两种方法的共同要求是改善层必须薄到不影响面内强度和刚度。

• p. 280 •

6.6 残余应力

6.6.1 残余应力的来源

残余应力在纤维复合材料中是固有的，但就对界面影响的分析和实验工作中，它们常被忽略。这个忽略会导致材料性能和力学行为的不正确解释。纤维复合材料中残余应力的最初来源有两点：热的和力学的。热原因是最普遍的，它起源于纤维与基体的热膨涨系数（CTE）的不同。从工艺温度到环境温度的冷却中各组元不同的收缩将引起复合材料高的内部残余应力，在陶瓷和金属基复合材料中尤其是这样。这个残余应力的根源也包括聚合物基体的固化反应以及与纤维的结晶度有关的收缩应力。烧结残余应力也存在于陶瓷基体复合材料中。这些应力的三维分布是非常复杂的，而且主要取决于各组元的 V_f 和弹性模量。两维光弹性研究表明（Koufopoulos 和 Thecaris，1969），对基体中的圆形纤维截面的正方阵列来说，处于相邻纤维之间的残余应力当纤维处在的树脂袋形区域内承受拉伸时是呈受压缩状态的。径向的压缩残余应力的粗略估计可以通过在一个同心圆柱基体材料嵌入一条单根纤维的收缩来计算（Harris，1978）

$$q_0 = \frac{(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T E_m}{(1 + \alpha_f\Delta T)(1 + \alpha_m\Delta T)[(1 - \nu_f)\alpha + 1 + \nu_m - 2\gamma^2]} \approx (\alpha_m - \alpha_f)\Delta T E_m \tag{6-29}$$

• p. 281 •

式中，α_m 和 α_f 是纤维和基体的膨胀系数，ΔT 是温度差且为负值。实际上，残余应力量不仅受固化温度而且受固化周期的影响（Kim 等，1989b）。不同的热收缩也会导致纤维在长度方向呈受压缩从而增加纤维屈曲的倾向且产生出导致脱粘的界面剪切应力（Rohwer 与 Jia，1986；Rodriguez，1989）。近几年来，纤维方向的压缩残余应力已进行了出色的测量，其主要工作为使用激光拉曼光谱的先进技术对各种纤维和聚合物基体进行比较，例如，碳纤维-聚醚醚酮（PEEK）基体（Galiotis 等，1988；Young 等，1989）、Kevlar 纤维-环氧树脂基体

(Jahankhani 和 Galiotis,1991)。由于纤维的拉曼光谱-特征峰的位置对施加的应变的大小是敏感的(Tuinstra 和 Koenig,1970),所以纤维的残余应变能够通过纤维的应变对用模型得到的复合材料应变作图估计出来。这个技术的进一步扩展应用是测量在各种应变水平上的界面切应力分布(Jahankhani 和 Galiotis,1991)。

有另一类型的热残余应力,称之为宏观残余应力或由于在层板中每一层片具有不同角度的取向形成的叠层残余应力。它们起源于每一单层的轴向和横向热收缩的差别,即在90°C铺层上建立一个拉应力同时会在0°铺层上产生一个压缩应力。这些叠层残余应力提高了横向层片的断裂(Doner 和 Novak,1969)和脱层(Jeronimidis 和 Parkyn,1988)的倾向,而且即使在没有外加载荷情况下也会引起严重的非对称叠层上的翘曲(Kim 和 Hahn,1989;Jun 和 Hong,1990)。叠层残余应力可以在给定的温度范围内通过选择优化的叠层顺序和层片取向来降低(Ishikawa 等,1989)。

残余应力的其它主要要来源是力学的,主要存在于韧性金属基复合材料中,它们是由于组元间的流变应力不同而形成的(Metcalfe,1974),当复合材料承受力学载荷足以使一种或两种组元都会产生塑性形变时更显得尤为重要。另一种残余应力的可能来源于随着体积变化的相变。由于相变中的组元通常会受到力学上的抑制,并因由此而产生的体积变化而使周围材料开裂或局部应变。一个很好的例子是部分稳定的氧化锆(ZrO_2)由于它含有少量的 MgO,CaO 或 Y_2O_3,它们在冷却到 1000°C 以下时由于从四方晶系到单斜晶的相变而产生约 3.25%的体积膨胀(Porter 和 Heuer,1977)。通过仔细控制颗粒尺寸和工艺将会获得很高的断裂韧性。

6.6.2 残余应力的控制

在研究针对一个圆柱型夹有纤维的环氧树脂基体内的应力分布时,Marom 和 Arridge(1976)指出在界面处有软涂层与无涂层相比可以把模型复合材料的横向强度提高许多倍。这是因为涂层降低了围绕纤维夹杂物的应力分布,而且这个应力是涂层的剪切模量和泊松比的函数。他们用光弹方法显示出在增塑处理的环氧树脂和涂有硅橡胶的钢丝(涂层厚度小于丝直径的 10%)构成的试样,其径向和切向产生的收缩应力几乎是零,而且起始于软涂层的裂纹被钝化而且在施加横向载荷条件下保持稳定。关于纤维复合材料的韧性夹层的类似的影响已有报道(Kardos,1981)。

Piggott(1981)已经分析了由于断裂纤维在一个恒定摩擦剪切应力($\tau_f=\mu q_0$)拔出情况下的复合材料断裂韧性 R 值。认为径向残余夹持应力 q_0 是由基体的收缩引起的

$$R=\frac{V_f d h^2 A^2(-q_0)}{4\mu(a v_f A+q_0)^2} \qquad (6\text{-}30)$$

式中,A 和 h 是由纤维强度 σ_f^* 和长度 l 的关系而确定的参数:$\sigma_f^*=Al^{-h}$。从图 6-22 中 R 与 q_0 关系曲线可以看到通过 q_0 能在不降低其它力学性能情况下提高韧性。实际上,Piggott 和他的同事(Lim 等人,1984;Lam 与 Piggott,1989)在他们的一系列实验研究中已经通

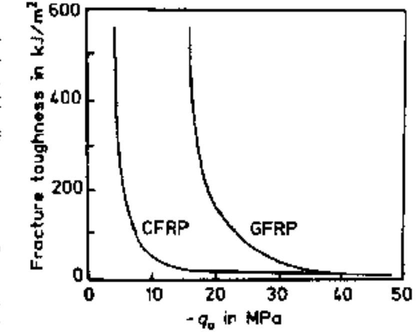


图 6-22 具有变化基体收缩应力 q_0 的碳纤维增强复合材料(CFRP)和玻璃纤维增强复合材料(GFRP)的断裂韧性预测[摘自 Piggott(1981)]

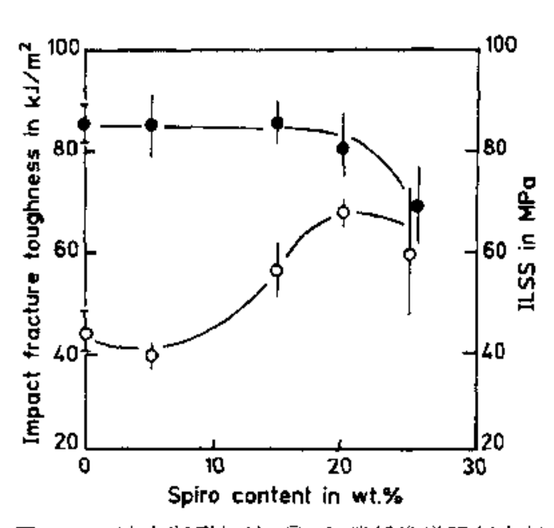


图 6-23 冲击断裂韧性(○)和碳纤维增强复合材料的层间剪切强度(ILSS)(●)作为膨胀单体(spiro)的函数[摘自 Lim 等(1984)]

过使用由原来 Bailey 等(1977)发现的特殊膨胀单体而成功地降低了收缩应力。环氧树脂作为碳纤维拉挤增强复合材料的基体时可与少量的(5%—10%)的二降冰片烯(或四甲基)螺环-对-碳酸酯一起共聚,其中的带螺环的碳酸酯可通过开环反应形成的膨胀来平衡基体的收缩。据报道最终复合材料只与通常残余应力的 1/3,而且这些复合材料的缺口冲击韧性比没有螺环的相同复合材料要高出 5%(图 6-23);冲击韧性的具体增加量将取决于使用的环氧树脂的类型。同时也可注意到其疲劳性能和抗吸水性也有所提高。

• p. 282 •

用冷冻可溶固体的水溶液(例如,葡萄糖氯化钠盐和聚乙烯醇)和可混溶液体(例如冰醋酸和纯乙酰基酮)作为碳纤维的基体可降低收缩应力(Lim 和 Piggott,1989)。当其界面处于轻微压缩态,这些纤维复合材料可获得最大断裂韧性。这个观察与以下这个理论是一致的,即当收缩应力正好等于泊松压缩应力时断裂韧性最大,即(6-30)式分母近似等于零。与碳纤维增强复合材料相反,膨胀单体对玻璃纤维增强复合材料和芳纶纤维增强复合材料仅有很小的益处。它实际上是降低玻璃纤维增强复合材料的断裂韧性达 30%(Lim 等,1984)。

当收缩应力控制对提高纤维复合材料的断裂韧性是有用的情况下,许多问题仍没有解决。由于(6-30)式表达的断裂韧性是基于纤维拔出机制,所以降低收缩应力对其它的破坏机制如界面脱粘和脱粘后摩擦的影响仍没有被特殊地表征出来。考虑到 μ 值对断裂韧性的影响,理应存在一个获得最大拔出韧性的最佳值。如果 μ 值太高了,拔出被抑制;但如果 μ 值太低了,则仅有一小部分摩擦能被消耗掉。在玻璃纤维复合材料和 Kavlar 纤维复合材料中膨胀单体的有效性较差,还需要进一步的工作去解释所观察到的结果。再者,已发现收缩应力主要取决于基体固化的状态而不是所使用基体的种类。这就意味着如果收缩应力的减少对一个特殊的基体与其固化剂对增强纤维的结合是有效的,必须发展特殊的膨胀添加剂而且确定对给定体系固化时间的最佳值。除了这些影响,具有零体积收缩和膨胀固化的树脂对诸如高性能粘连、涂层、精密铸造、牙科填料及固体推进器的粘结剂等各种实际的应用都是非常可取的。因此,由 Bailey 等(1977)早期工作所从事的关于聚合物尤其是环氧树脂(Shimbo 等,1989;Ochi 等,1989)和聚酯(Bucknall 等,1991)的收缩控制已成为许多继续研究的课题。

• p. 283 •

6.7 结 束 语

在了解和控制界面方面的许多进展来自应用于纤维和复合材料断裂表面的现代分析

技术的发展。另外，许多实验技术也用来评价界面的应力状态和结合质量。在这些方法中，纤维断裂、纤维拔出和纤维推出实验是最常用的。然而，实验结果的正确解释需要在每一实验方法上所建立的微观机制的正确分析模型。

一个复合材料的破坏涉及承载纤维和基体的断裂以及沿着纤维-基体和层板中界面裂纹扩展的复杂结合。在脆性纤维-脆性基体复合材料中，一个强界面结合对有效的载荷传递和高的复合材料刚性和强度是必要的。然而，这将使裂纹正好通过纤维和基体材料扩展并带有仅限于创造新的断裂表面而产生的能量耗散，这将导致更大的脆性和灾难性的破坏。相反，弱的界面结合将增加与界面脱粘相联系的各种破坏机制的断裂吸收能量。因而，为了取得理想的显微破坏机制，在实际的界面设计中总是需要对界面结合强度和复合材料韧性进行合适的综合考虑。例如，玻璃纤维、碳纤维以及芳纶纤维的表面处理和对 Al_2O_3，B/W 和 SiC 陶瓷纤维的反应障碍涂层最初都是设计来增加界面结合从而最终能提供好的复合材料强度。相反，包括在 6.5 节、6.6 节所叙述的纤维涂层、用合适的聚合物材料的间歇结合、脱层促进剂、脱层抑制剂和基体中降低收缩等实验技术的目的都是在不削弱横向或层间断裂强度情况下来提高复合材料的断裂韧性。然而，在所有形式的界面控制中最重要的考虑是改善后的界面必须与复合材料制备过程和实际的使用环境相适应。

关于复合材料界面的热力学、物理化学和力学性能的研究以及界面对宏观力学性能和纤维复合材料结构整体性的影响，尤其是基于陶瓷和金属基体的这些问题将继续成为具有新发现并解决存在的实际问题的复合材料研究主要领域。

· p. 281 ·

6.8 致　　谢

我们感谢澳大利亚研究中心(ARC)对这个工作的持续支持，而这个工作是“具有控制界面的高强度高断裂韧性纤维复合材料”项目的一部分。我们非常感激过去和现在的同事：R. Asguith，A. G. Atkins，C. Baillie，F. Castino，B. Cotterell，D. K. Felbeck，R. M. L. Foote，Y. C. Gao，M. Hakeem，R. Lord，I. M. Low 和 L. M. Zhou 等，因为他们以原始工作和促进性讨论的形式对本章内容作出了贡献。J. K. Kim 曾受到澳大利亚研究生研究奖学金、Peter Nicol Kussell 奖学金和高级研究奖学金的支持，直到他的这个工作的结束。

6.9 参考文献

Adams, D. F. (1990), *Polym. Composites 11*, 286–290.

Adams, D. F., Walrath, D. E. (1987), *J. Composite Mater. 21*, 494–507.

Almond, E. A., Embury, J. D., Wright, E. S. (1969), *Interfaces in Composites, ASTM STP 452;* 107–129.

Amateau, M. F. (1976), *J. Composite Mater. 10*, 279–296.

Andreopoulos, A. G. (1989), *J. Appl. Polym. Sci. 38*, 1053–1064.

Anstice, P. D., Beaumont, P. W. R. (1981), *Proc. Int. Conf. Fracture 5, Advances in Fracture Research:* Francois, D. (ed.). New York: Butterworths; Vol. 1, pp. 473–483.

Antoon, M. K., Koenig, J. L. (1981), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. 19*, 197–212.

Arridge, R. G. C. (1975), *Polym. Eng. Sci. 15*, 757–760.

Ashby, M. F. (1989), *Acta Metall. 37*, 1237–1293.

ASTM D 2344 (1976), American Society for Testing and Materials. Philadelphia.

Atkins, A. G. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 819–832.

Atkins, A. G., Mai, Y. W. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 2297–2306.

Bader, M. G., Bailey, J. E., Bell, I. (1973), *J. Phys. D: Appl. Phys. 6*, 572–586.

Bader, M. G., Charalambides, B., Ling, J. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 11I.

Bailey, W. J., Sun, R. L., Katsuki, H., Endo, T., Iwama, T., Tsushima, R., Saigo, K., Bitritto, M. M. (1977), *Proc. Symp. Series 59:* Saegusa, T., Goethals, S. (eds.). Am. Chem. Soc.: Washington; p. 39.

Baillie, C., Bader, M. G. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 11B.

Baillie, C., Bader, M. G. (1992), presented at Europ. Conf. Composite Mater. 5, April 1992, Bordeaux.

Baillie, C., Castle, J. E., Watts, J. F., Bader, M. G. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 11E.

Banbaji, J. (1988), *Composite. Sci. Technol. 32*, 183–193, 195–207.

Bartos, P. (1981), *Intern. J. Cement Composites 3*, 159–177.

Basche, M. (1969), *Interfaces in Composites. ASTM STP 452*, 130–136.

Bascom, W. D., Chen, W. J. (1991), *J. Adhesion 34*, 99–119.

Bascom, W. D., Jensen, M. (1968), *J. Adhesion 19*, 219–239.

Beaumont, P. W. R., Anstice, P. D. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 2619–2635.

Beaumont, P. W. R., Phillips, D. C. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 682–686.

Becher, P. F., Tiegs, T. N. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 651–654.

Bell, J. P., Chang, J., Rhee, H. W., Joseph, R. (1987), *Polym. Composites 8*, 46–52.

Boll, D. J., Jensen, R. M., Cordner, L., Bascom, W. D. (1990), *J. Composite Mater. 24*, 208–219.

Breznick, M., Banbaji, J., Guttmann, H., Marom, G. (1987), *Polym. Commun. 28*, 55–56.

Bright, J. D., Shetty, D. K., Griffin, C. W., Limaye, S. Y. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1891–1898.

Bright, J. D., Danchaivijit, S., Shetty, D. K. (1991). *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 115–122.

Broutman, L. J. (1969), *Interfaces in Composites. ASTM STP 452;* 27–41.

Brown, J. R., Chappell, P. J. C., Mathys, Z. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 11H.

Browning, C. E., Schwartz, H. (1986), *Composite Materials: Testing and Design:* Whitney, J. M. (ed.). *ASTM STP 893;* 256–265.

Bucknall, C. B., Partridge, I. K., Phillips, M. J. (1991), *Polym. 32*, 636–640.

Buttler, E. P., Fuller, E. R., Chan, H. M. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 170*, 17–24.

Chamis, C. C. (1969), *NASA SP-227*, 217–228.

Chan, W. S. (1986), *Composite Materials: Fatigue and Fracture:* Hahn, H. Y. (ed.). *ASTM STP 907;* 176–196.

Chan, W. S., Rogers, C., Aker, S. (1986), *Composite Materials: Testing and Design:* Whitney, J. M. (ed.). *ASTM STP 893;* 266–285.

Chapman, A. R., Scott, V. D., Yang, M. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 19G.

Chuang, S. L., Chu, N. J. (1990), *J. Appl. Polym. Sci. 41*, 373–382.

Chung, W. C., Jang, B. Z., Chang, T. C., Hwang, L. R., Wilcox, R. C. (1986), *Mater. Sci. Eng. A 112*, 157–173.

Cook, J., Gordon, J. E. (1964), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 282*, 508–520.

Cooke, T. F. (1987), *J. Polym. Eng.*, 197–254.

Cooper, G. A., Kelly, A. (1967), *J. Mech. Phys. Solids 15*, 279–297.

Cooper, G. A., Kelly, A. (1969), *Interfaces in Composites. ASTM STP-452;* 90–106.

Cottrell, A. H. (1964), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 282*, 2–9.

Cox, H. L. (1952), *Brit. J. Appl. Phys. 3*, 72–79.

Crasto, A. S., Own, S. H., Subramanian, R. V. (1988), *Polym. Composites 9*, 78–92.

Dagli, G., Sung, N. H. (1989), *Polym. Composites 10*, 109–116.
Dauksys, R. J. (1973), *J. Adhesion 5*, 211–244.
Deshmukh, U. V., Coyle, T. W. (1988), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9*, 627–634.
Doner, D. R., Novak, R. C. (1969), *24th Ann. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 2 D.
Donnellan, M. E., Frazier, W. E. (1991), *Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 25 B.
Donnet, J. B., Ehrburger, P. (1977), *Carbon 15*, 143–152.
Donnet, J. B., Guilpain, G. (1991), *Composites 22*, 59–62.
Donnet, J. B., Papirer, E., Dauksch, H. (1974), *Carbon Fibres – Their Place in Modern Technology*. Plast. Inst. London; p. 58.
Donnet, J. B., Dong, S., Guilman, G., Brendle, M. (1988), *Proc. Int. Conf. Composite Interfaces II, Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites:* Ishida, H. (ed.). New York: Elsevier Sci. Publ.; pp. 35–42.
Drzal, L. T., Madhukar, M. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 11 A.
Drzal, L. T., Rich, M. J., Camping, J. D., Park, W. J. (1980), *35th Ann. Tech. Conf., Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 20 C.
Drzal, L. T., Rich, M. J., Lloyd, P. F. (1983a), *J. Adhesion 16*, 1–30.
Drzal, L. T., Rich, M. J., Koenig, M. F. (1983b), *J. Adhesion 16*, 133–152.
Eagles, D. B., Blumentritt, B. F., Cooper, S. L. (1976), *J. Appl. Polym. Sci. 20*, 435–448.
Ellul, M. D., Emerson, R. J. (1988), *Rubber Chem. Technol. 61*, 293–308, 309–323.
Evans, R. E., Masters, J. E. (1985), *Toughened Composites:* Johnston, N. J. (ed.). *ASTM STP 937;* 413–436.
Favre, J. P. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 43–50.
Fila, M., Brendin, C., Piggott, M. R. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 983–988.
Fitz-Randolph, J., Phillips, D. C., Beaumont, P. W. R., Tetelman, A. S. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 289–294.
Galiotis, C., Melanitis, N., Batchelder, D. N., Robinson, I. M., Peacock, J. A. (1988), *Composites 19*, 321–324.
Gao, Y. C., Mai, Y. W., Cotterell, B. (1988), *J. Appl. Math. Phys. 39*, 550–572.
Garg, A. C., Mai, Y. W. (1988), *Composites Sci. Technol. 31*, 179–223, 225–242.
Garton, A., Daly, J. H. (1985), *Polym. Composites 6*, 195–200.
Gatti, A., Mullin, J. V., Berry, J. M. (1969), *Composite Materials: Testing and Design. ASTM STP 460:* 573–582.
Gaur, U., Miller, B. (1989), *Composite Sci. Technol. 34*, 35–51.
Gent, A. N., Kaang, S. Y. (1989), *Rubber Chem. Technol. 62*, 757–766.
Gerard, J. F. (1988), *Polym. Eng. Sci. 28*, 568–577.
Goan, J. C., Prosen, S. P. (1969), *Interfaces in Composites. ASTM STP 452*, 3–26.
Goan, J. C., Martin, T. W., Prescott, R. (1973), *28th Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 21 B.
Goettler, R. W., Faber, K. T. (1988), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9*, 861–870.
Gray, R. J. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 861–870, 1680–1691.
Griffin, C. W., Shetty, D. K., Limaye, S. Y., Richerson, D. W. (1988), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9*, 671–678.
Gurney, C., Hunt, J. (1967), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 299*, 508–524.
Hancox, N. L. (1981), *Fibre Composite Hybrid Materials*. London: Appl. Sci. Pub.
Hancox, N. L., Wells, H. (1977), *Fibre Sci. Technol. 10*, 9-22.
Harris, B. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 173–177.
Harris, B. (1980), *Metal Sci. 14*, 351–362.
Harris, B., Morley, J., Phillips, D. C. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 2050–2061.
Henstenburg, R. B., Phoenix, S. L. (1989), *Polym. Composites 10*, 389–408.
Herrick, J. W. (1968), *23rd Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 16 A.
Hess, T. E., Huang, S. L., Rubin, H. (1977), *J. Aircraft 14*, 994–999.
Hopfgarten, F. (1978), *Fibre Sci. Technol. 11*, 67–79.
Horie, K., Murai, H., Mita, I. (1977), *Fibre Sci. Technol. 9*, 253–264.
Hsueh, C. H. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 497–500.
Hsueh, C. H. (1990a), *Mater. Sci. Eng. A 123*, 1–11, 67–73.
Hsueh, C. H. (1990b), *J. Mater. Sci. 25*, 811–817, 818–828.
Hughes, J. D. H. (1991), *Composite Sci. Technol. 41*, 13–45.
Hutchinson, J. W., Jensen, H. M. (1990), *Mech. Mater. 9*, 139–163.
Hwang, L. R., Jang, B. Z. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 24 G.
Iosipescu, N. (1967), *J. Mater. 2*, 537–566.
Ishai, O., Rosenthal, H., Sela, N., Drukker, E. (1988), *Composites 19*, 49–54.
Ishida, H. (1984), *Polym. Composites 5*, 101–123.
Ishida, H., Koenig, J. L. (1978), *J. Colloid. Interf. Sci. 64*, 555–564.
Ishida, H., Koenig, J. L. (1979), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. 17*, 615–626.
Ishida, H., Koenig, J. L. (1980), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. 18*, 233–237.
Ishikawa, T., Fukunaga, H., Ono, K. I. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 2011–2017.
Ivens, J., Wevers, M., Verpoest, I. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites De-*

sign, Manufacture and Application: Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 11C.

Jahankhani, H., Galiotis, C. (1991), *J. Composite Mater. 25,* 609-631.

Jang, B. Z., Lieu, Y. K., Chung, W. C., Hwang, L. R. (1987), *Polym. Composites 8,* 94-102.

Jang, B. J., Das, H., Hwang, L. R., Chang, T. C. (1988), *Proc. Int. Conf. Composite Interfaces II, Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites:* Ishida, H. (ed.). New York: Elsevier Sci. Publ.; pp. 319-333.

Janssens, W., Doxsee, L. Jr., Verpoest, I., deMeester, P. (1989), *Proc. Interfacial Phenomena in Composite Mater. '89:* Jones, F. R. (ed.). London: Butterworths; pp. 147-154.

Jea, L. C., Felbeck, D. K. (1980), *J. Composite Mater. 15,* 245-259.

Jeng, S. M., Yang, C. J., Alassoeur, P., Yang, J. M. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.: Paper 25C

Jeronimidis, G., Parkyn, A. T. (1988), *J. Composite Mater. 22,* 401-415.

Johnston, W. D., Greenfield, I. G. (1991), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. VIII, Composites Design, Manufacture and Application:* Tsai, S. W., Springer, G. S. (eds.). Corina, CA: SAMPE Publ.; Paper 19F.

Jun, W. J., Hong, C. S. (1990), *Composites Sci. Technol. 38,* 55-67.

Kalantar, J., Drzal, L. T. (1990), *J. Mater. Sci. 25,* 4194-4202.

Kardos, J. L. (1981), *36th Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D. C.: Society of Plastic Industries; 2E.

Keller, T. S., Hoffmann, A. S., Ratner, B. D., McElroy, B. J. (1981), *Proc. Intern. Symp. Polymer Surfaces, Vol. 2:* Mittal, K. L. (ed.). New York: Plenum Press; pp. 861-879.

Kelly, A. (1970), *Proc. Roy. Soc. Lond. A319,* 95-116.

Kelly, A., Tyson, W. R. (1965), *J. Mech. Phys. Solids 13,* 329-350.

Kim, K. S., Hahn, H. T. (1989), *Composites Sci. Technol. 36,* 121-132.

Kim, J. K., Mai, Y. W. (1989a), *Proc. 1st Japan Intern. SAMPE Symp. Exhib.:* Igata, N., Kimpara, I., Kishi, T., Nakata, E., Okura, A., Uryu, T. (eds.). Tokyo; Nikkan Kogyo Shimbun; pp. 1229-1235.

Kim, J. K., Mai, Y. W. (1989b), *Proc. 2nd Australia SAMPE Symp. Exhib.:* Rose, F., McCartney, R. (eds.). Melbourne: SAMPE Aust.; pp. 106-112.

Kim, J. K., Mai, Y. W. (1991a), *Composite Sci. Technol. 41,* 333-378

Kim, J. K., Mai, Y. W. (1991b), *J. Mater. Sci. 26,* 4702-4720.

Kim, J. K., Mai, Y. W. (1991c), *Mechanical Behaviour of Materials-VI:* Jono, M., Inoue, T. (eds.). Oxford: Pergamon Press; Paper WS9a3

Kim, J. K., Mai, Y. W., Cotterell, B. (1989a), *Composites Asia-Pacific '89:* Bridges, R. (ed.). Adelaide: Techsearch; pp. 150-160.

Kim, K. S., Hahn, H. T., Croman, R. B. (1989b), *J. Composite Technol. Res. 11,* 47-52.

Kim, J. K., Baillie, C., Mai, Y. W. (1991), *Scripta Metall. Mater. 25,* 315-320.

Kim, J. K., Baillie, C., Mai, Y. W. (1992a), *J. Mater. Sci. 27,* 3143-3154.

Kim, J. K., Baillie, C., Poh, J., Mai, Y. W. (1992b), *Composite Sci. Technol. 43,* 283-297.

Ko, Y. S., Forsman, W. C., Dziemianowicz, T. S. (1982), *Polym. Eng. Sci. 22,* 805-813.

Koenig, J. L., Emadipour, H. (1985), *Polym. Composites 6,* 142-150.

Koenig, J. L., Shih, P. T. K. (1971), *J. Colloid. Interf. Sci. 36,* 247-253.

Koufopoulos, T., Thecaris, P. S. (1969), *J. Composite Mater. 3,* 308-320.

Kyono, T., Hall, I. M., Taya, M. (1986), *J. Mater. Sci. 21* 1879-1888.

Lam, P. K., Piggott, M. R. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 4068-4075, 4427-4431.

Lam, P. K., Piggott, M. R. (1990), *J. Mater. Sci. 25,* 1197-1202.

Lau, M. G., Mai, Y. W. (1991a), *Proc. Symp. on Composites: Processing, Microstructure and Properties.* Sacks, M. D. (ed.). Florida; pp. 583-591.

Lau, M. G., Mai, Y. W. (1991b), *Key Eng. Mater. 53-55,* 144-152.

Lee, S., Munro, M. (1986), *Composites 17,* 13-22.

Leung, C. K. Y., Li, V. (1990), *Composites 21,* 305-317.

Lim, J. T., Piggott, M. R. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 234-238.

Lim, J. T., Piggott, M. R., Bailey, W. J. (1984), *SAMPE Quarterly 15,* 25-30.

Low, I. M., Mai, Y. W. (1991), *Handbook of Ceramics:* Cheremisinoff, N. P. (ed.), Vol. 2. New York: Marcel Dekker; pp. 105-160.

Mai, Y. W. (1983), *J. Mater. Sci. Lett. 2,* 723-725.

Mai, Y. W. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7,* 581-582.

Mai, Y. W., Castino, F. (1984), *J. Mater. Sci. 19,* 1638-1655.

Mai, Y. W., Castino, F. (1985), *J. Mater. Sci. Lett. 4,* 505-508.

Mai, Y. W., Cotterell, B., Lord, R. (1982a), *Proc. Int. Conf. Composite Mater. IV, Progress in Science and Engineering of Composites:* Hayashi, T., Kawata, K., Umekawa, S. (eds.). Amsterdam: North-Holland; pp. 271-277.

Mai, Y. W., Hakeem, M., Cotterell, B. (1982b), *Cem. Concr. Res. 12,* 661-663.

Mandel, J. A., Wei, S., Said, S. (1987), *ACI Mater. J. 84,* 101-109.

Mandell, J. F., Chen, J. H., McGarry, F. J. (1980), *Int. J. Adhesion Adhes. 1,* 40-44.

Marks, B. S., Mauri, R. E., Bradshaw, W. G. (1975), *12th Bienn. Conf. on Carbon, Extended Abstracts.* Pittsburgh, Penn.: American Carbon Committee; p. 337.

Marom, G., Arridge, R. G. C. (1976), *Mater. Sci. Eng. 23,* 23-32.

Marshall, D. B., Oliver, W. C. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70,* 542–548.
Marshall, P., Price, J. (1991), *Composites 22,* 53–57.
Marston, T. U., Atkins, A. G., Felbeck, D. K. (1974), *J. Mater. Sci. 9,* 447–455.
Martineau, P., Pailler, R., Lahaya, M., Naslain, R. (1984), *J. Mater. Sci. 19,* 2749–2770.
McAlea, K. P., Besio, G. J. (1988), *Polym Composites 9,* 285–290.
McKee, D. W. (1970), *Carbon 8,* 131–139.
Metcalfe, A. G., Schmitz, G. K. (1964), *ASTM Proc. 64,* 1075.
Mignery, L. A., Tan, T. M., Sun, C. T. (1985), *Delamination and Debonding:* Johnson, W. S. (ed.). *ASTM STP 876;* 371–385.
Miller, B., Muri, P., Rebenfeld, L. (1987), *Composite Sci. Technol. 28,* 17–23.
Mooney, R. D., McGarry, F. J. (1959), *14th Ann. Tech. Conf., Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 12 E.
Morin, D. (1976), *J. Less-Common Met. 47,* 207–214.
Mullin, J. V., Berry, J. M., Gatti, A. (1968), *J. Composite Mater. 2,* 82–103.
Munro, M., Lai, C. P. Z. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 3129–3136.
Naaman, A. E., Shah, S. P. (1976), *ASCE J. Struct. Div. 102,* 1537–1548.
Nardone, V. C., Prewo, K. M. (1986), *Scripta Metall. 20,* 43–48.
Netravali, A. N., Henstenburg, R. B., Phoenix, S. L., Schwartz, P. (1989 a), *Polym. Composites 10,* 226–241.
Netravali, A. N., Topoleski, L. T. T., Sachse, W. H., Phoenix, S. L. (1989 b), *Composite Sci. Technol. 35,* 13–29.
Nicholas, M. (1968), *J. Mater. Sci. 3,* 571–576.
Noone, M. J., Feingold, E., Sutton, W. H. (1969), *Interfaces in Composites. ASTM STP 452;* 59–89.
Norita, T., Matsui, J., Matsuda, H. S. (1986), *Proc. Int. Conf. Composite Interfaces I, Composite Interfaces:* Ishida, H., Koenig, J. L. (eds.). New York: Elsevier Sci. Publ.; pp. 123–132.
Novak, R. C. (1969), *Composite Materials: Testing and Design. ASTM STP 460;* 540–549.
Ochi, M., Yamazaki, K., Shimbo, M. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 3189–3195.
Outwater, J. D., Murphy, M. C. (1969), *24th Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 11 D.
Pally, I., Stevens, D. (1989), *J. Adhesion Sci. Technol. 3,* 141–153.
Pan, T. Y., Robertson, R. E., Filisko, F. K. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 2553–2563.
Peiffer, D. G., Nielsen, L. E. (1979), *J. Appl. Polym. Sci. 23,* 2253–2264.
Penn, L. S., Larson, F. (1979), *J. Appl. Polym. Sci. 23,* 59–73.
Penn, L. S., Lee, S. M. (1989), *J. Composite. Technol. Res. 11,* 23–30.
Piggott, M. R. (1970), *J. Mater. Sci. 5,* 669–675.
Piggott, M. R. (1981), *Proc. Int. Conf. Fracture 5, Advances in Fracture Research:* Francois, D. (ed.). New York: Butterworths; pp. 465–472.
Piggott, M. R. (1987), *Composite Sci. Technol. 30,* 295–306.
Piggott, M. R., Chua, P. S., Andison, D. (1985), *Polym. Composites 6,* 242–248.
Pitkethly, M. J., Doble, J. B. (1990), *Composites 21,* 389–395.
Plueddemann, E. P. (1988), *Proc. Int. Conf. Composite Interfaces II, Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites:* Ishida, H. (ed.). New York: Elsevier Sci. Publ.; pp. 17–33.
Plueddemann, E. P., Stark, G. L. (1980), *35th Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 20 B.
Porter, D. L., Heuer, A. H. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60,* 183–184.
Prewo, K., McCarthy, G. (1972), *J. Mater. Sci. 7,* 919–928.
Riess, G., Bourdeux, M., Brie, M., Jouquet, G. (1974), *Carbon Fibres – Their Place in Modern Technology.* London: Plast. Inst.; p. 52.
Rodriguez, E. L. (1989), *J. Mater. Sci. Lett. 8,* 116–118.
Rohwer, K., Jiu, X. M. (1986), *Composites Sci. Technol. 25,* 169–186.
Ryder, C., Vidoz, A., Crossman, F., Camahort, J. (1970), *J. Composite Mater. 4,* 264–272.
Sarin, V. K., Ruhle, M. (1987), *Composites 15,* 16–24.
Sela, N., Ishai, O., Banks-Sills, L. (1989), *Composites 20,* 257–264.
Shafry, N., Brandon, D. G., Terasaki, M. (1989), in: *Euro-Ceramics, Vol. 3 (Engineering Ceramics),* de With, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (eds.): London, Elsevier; pp. 453–457.
Shetty, D. K. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71,* C107–C109.
Shimbo, M., Ochi, M., Inamura, T., Inoue, T. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 2965–2972.
Sigl, L. S., Evans, A. G. (1989), *Mech. Mater. 8,* 1–12.
Stang, H., Shah, S. P. (1986), *J. Mater. Sci. 21,* 953–957.
Strife, J., Prewo, K. (1982), *J. Mater. Sci. 17,* 65–72.
Subramanian, R. V., Jakubowski, J. J. (1978), *Polym. Eng. Sci. 18,* 590–600.
Sung, N. H., Jones, T. J., Suh, N. P. (1977), *J. Mater. Sci. 12,* 239–250.
Sung, N. H., Kahl, A., Ni, S., Sung, C. S. P., Chin, I. J. (1981), *36th Ann. Techn. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 2 B.
Sutton, W. H. (1966), *21st Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Comp.* Washington, D.C.: Society of Plastic Industries; 18 A.
Takayanagi, M., Kajiyama, T., Katayose, T. (1982), *J. Appl. Polym. Sci. 21,* 3903–3917.
Taya, M., Daimaru, A. (1983), *J. Mater. Sci. 18,* 3105–3116.
Tetelman, A. S. (1969), *Composite Materials: Testing and Design. ASTM STP 460;* 473–502.
Thomason, J. L. (1990), *Polym. Composites 11,* 105–113.
Tirosh, J. (1973), ASME Trans. E, *J. Appl. Mech. 40,*

785–790.
Tsai, H. C., Arocho, A. M., Gause, L. W. (1990), *Mater. Sci. Eng. A 126*, 295–304.
Tuinstra, F., Koenig, J. L. (1970), *J. Composite Mater. 4*, 492–499.
Vaughhan, D. J. (1978). *Polym. Eng. Sci. 18*, 167–169.
Verpoest, I., Springer, G. S. (1988a), *J. Reinf. Plast. Composites 7*, 2–22.
Vidoz, A., Camahort, J., Crossman, F. (1969), *J. Composite Mater. 3*, 254–261.
Wake, W. C. (1978), *Polym. 19*, 291–308.
Wawner, F., Nutt, S. (1980), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 1*, 709–719.
Weihs, T. P., Sbaizero, O., Luh, E. Y., Nix, W. D. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 535–540.
Wells, J. K., Beaumont, P. W. R. (1982), *Composite Materials: Testing and Design:* Daniel, I. M. (ed.). *ASTM STP 787;* 147–162.
Wells, J. K., Beaumont, P. W. R. (1985a), *J. Mater. Sci. 20*, 1275–1284.
Wells, J. K., Beaumont, P. W. R. (1985b), *J. Mater. Sci. 20*, 2735–2749.
Whatley, W. J., Wawner, F. E. (1985), *J. Mater. Sci. Lett. 4*, 173–175.
Williams, J. G., Donnellan, M. E., James, M. R., Morris, W. L. (1990), *Mater. Sci. Eng. A 126*, 305–312.
Williams, J. H., Kousiounelos, P. N. (1978), *Fibre Sci. Technol. 11*, 83–88.
Wimolkiatisak, A. S., Bell, J. P. (1989), *Polym. Composites 10*, 162–172.
Yajima, S., Hasegawa, Y., Hayashi, J., Iimura, M. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2569–2576.
Yajima, S., Okamura, K., Matsuwa, T., Hasegawa, Y., Shishido, T. (1979), *Nature 279*, 706–707.
Yamamoto, M., Yamada, S., Sakatani, Y., Taguchi, M., Yamaguchi, Y. (1971), *1st Carbon Fibre Conf.* London: Plast. Inst., p. 179.
Yang, J. M., Jeng, S. M., Yang, C. J. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 138*, 155–167.
Young, R. J., Day, R. J., Zakikhani, M., Robinson, I. M. (1989), *Composites Sci. Technol. 34*, 243–258.
Yuan, L. Y., Shyu, S. S., Lai, J. Y. (1991), *J. Appl. Polym. Sci. 42*, 2525–2534.
Zhou, L. M., Kim, J. K., Mai, Y. W. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 3155–3166.

一般阅读资料

Adamson, A. W. (1982), *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley.
Chou, T. W., Ko, F. K. (1989), *Textile Structural Composites, Composite Materials Series Vol. 3.* Amsterdam: Elsevier.
Davidge, R. W. (1989), in: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials, Composite Materials Series Vol. 6:* Friedrich, K. (ed.). Amsterdam: Elsevier; pp. 547–569.
DeBolt, H. E. (1982), in: *Handbook of Composites:* Lubin, G. (ed.). New York: Van Nostrand Reinhold; pp. 171–195.
Delmonte, J. (1981), in: *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites*. New York: Van Nostrand Reinhold; pp. 171–197.
Donnet, J. B., Bansal, R. C. (1984), in: *Carbon Fibers*. New York: Marcel Dekker; pp. 109–161.
Ehrburger, P., Donnet, J. B. (1985), in: *Strong Fibers, Handbook of Composites, Vol. 1:* Watt, W., Perov, B. V. (eds.). Amsterdam: Elsevier Sci.; pp. 577–603.
Hull, D. (1981), *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
Kelly, A. (1973), *Strong Solids. Oxford:* Clarendon Press.
Lee, S. M. (1989), in: *Reference Book for Composites Technology 2:* Lee, S. M. (ed.). Lancaster, PA. USA: Technomic; pp. 81–103.
Metcalfe, A. G. (1974), *Interfaces in Metal Matrix Composites, Composite Materials Vol. 1.* New York: Academic Press
Ochiai, S. (1989), in: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials, Composite Materials Series Vol. 6:* Friedrich, K. (ed.). Amsterdam: Elsevier; pp. 491–545.
Plueddemann, E. P. (1974), *Interfaces in Polymer Matrix Composites, Composite Materials Vol. 6.* New York: Academic Press.
Riggs, D. M., Shuford, R. J., Lewis, R. W. (1982), *Handbook of Composites*, Lubin, G. (ed.). New York: Van Nostrand Reinhold; Chap. 11.
Scolar, D. A. (1974), in: *Interfaces in Polymer Matrix Composites, Composite Materials Vol. 6:* Plueddemann, E. P. (ed.). New York: Academic Press; pp. 217–284.
Taya, M., Arsenault, R. J. (1989), *Metal Matrix Composites – Thermomechanical Behaviour*. Oxford: Pergamon Press.
Taylor, R. (1991), *SAMPE J. 27*, 6–8.
Warren, R., Sarin, V. K. (1990), in: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials, Composite Materials Series Vol. 6:* Friedrich, K. (ed.). Amsterdam: Elsevier; pp. 571–614.
Wawner, F. E. (1988), in: *Fiber Reinforcements for Composite Materials, Composite Materials Series Vol. 2:* Bunsell, A. R. (ed.). Amsterdam: Elsevier; pp. 371–425.
Wright, W. W. (1990), in: *Composite Polymer, Vol. 3:* Dickin, P. (ed.). pp. 231–401.

7 短纤维增强复合材料

Michael G. Bader and Alistair R. Hill

Composites Research Group, Department of Materials Science and Engineering,

University of Surrey, Guildford, Surrey, U.K.

(陈 豫 译)

目 录

符号与缩语表

a_f	与主载荷成 θ 角方向上的纤维体积分数
d	纤维直径
E	杨氏模量
E_c, E_f, E_m	复合材料,纤维,基体的杨氏模量
G_c	断裂能
G_m	基体的剪切模量
K	常数
K_c	断裂韧性
L, L_c, L_t	纤维长度,临界长度,传递长度
n	幂
r, R	同心圆柱体半径
R_a	纤维长径比
R_{ac}	纤维临界长径比
R_t	临界传递长径比
T_g	玻璃化温度
V	体积分数
V_c, V_f, V_m	复合材料,纤维,基体体积分数
x	到纤维末端的距离
β	参数
ε	应变
$\varepsilon_c, \varepsilon_f, \varepsilon_m$	复合材料,纤维,基体中的应变

η、ξ	系数
η_1	有效因子
η_0	根据层板转换公式而定的参数
θ	纤维与主应力之间的夹角
σ	外加应力
σ_f	纤维上的拉应力
σ_{ym}	复合材料基体中的应力
$\sigma_{(subcritical)}$	亚临界纤维中的平均拉应力
$\sigma_{(supercritical)}$	超临界纤维中的平均拉应力
τ	界面剪切应力
τ_{max}	最大界面剪切应力
BMC	块状模塑组合物
DMC	团状模塑组合物
FLD	纤维长度分布
FOD	纤维取向分布
HDT	热变形温度
LEFM	线弹性断裂力学
MFD	模料注入方向
MW	分子量
PEEK	聚醚醚酮
PP	聚丙烯
RIM	反应注射成型
RRIM	增强反应注射成型
SFC	短纤维复合材料
SMC	片状模塑组合物
SRIM	结构反应注射成型

• p. 295 •

7.1 绪　　论

短纤维复合材料包括多种而广泛的材料，本文将主要集中讨论聚合物基，尤其是短纤维增强热塑性塑料，也涉及一些热固性塑料。尽管不讨论金属、无机玻璃及陶瓷基的材料，但基本原理仍适用于这些无机材料体系。短纤维也常被称为非连续纤维。

塑料常被填充一些纤维或颗粒材料，主要目的是使用一些价廉的填充物(如白垩)来扩充昂贵的聚合物，但也可能开发一些填充物来改善聚合物的性能。当使用纤维填充物时，可增加材料的刚度和强度，同时改变热膨胀、韧性等性能。当填充物用于这种用途时可称之为增强，而被增强的塑料则称为复合材料。当纤维是连续、排直的，并达到整个复合材料50%的体积分数时，则可达到较为理想的增强效果。但这些材料受到由片状或棒状原料成型的限制，成型较为困难；当增强纤维是非连续的时候，增强的效果将降低，但工艺上却能得以实现。由于采用相对较便宜的工艺便能得到形状复杂的制品，因此短纤维复合材料变得十分吸引人。

非连续纤维增强复合材料可根据最终产品中纤维的相对长度(更确切地说是长径比，即长度与直径的比值)来分类。体系中所使用的玻璃纤维长度从100mm到小于0.1mm，而直径才10—20μm，因此长径比可从5到10000。所以作为本章讨论的主要对象，这类材料及其加工工艺是多种多样的。

玻璃纤维是主要的增强体，这主要是从经济角度考虑的，因为玻璃纤维是现有最便宜且能大批量生产成为商品的纤维增强体。碳纤维仅在有限范围内使用，尽管它与聚合物基体有更好的相容性并能获得更高的刚性，但其高价格使得应用范围受到限制。相比之下，在连续纤维复合材料市场中，碳纤维由于它的高性能而占有很大的比重。而另外一些纤维，如芳族聚酰胺纤维，在短纤维复合材料体系中只在很小的范围内使用。根据短纤维复合材料的制备技术，应指出的是纤维开始时是被制成连续的粗纱，只是在复合材料制备前切短或在制备中粉碎的，因此纤维的形态是十分重要的。纤维的纤度(tex)及纤维的表面涂层或对制备工艺的经济性和最终产品的性能都有关键性的影响，尤其是对性能较好但也十分脆的玻璃纤维来说，涂层的性质是十分重要的。

• p. 296 •

7.2　短纤维增强复合材料

7.2.1　分类

短纤维(非连续纤维)可用来增强各种聚合物，由于组分、制备方法、性能及应用各不相同，可分为六大类：

1)热塑成型组合物；

2)可热成型板材；

3)颗粒状热固成型组合物；

4)热固性片状模塑料；

5)热固性块状模塑料;

6)增强反应注射成型(RRIM)。

7.2.2 热塑成型组合物

这些材料几乎都通过注射成型。将作为基体的热塑性树脂与纤维混和,将长度较短的纤维分散在热塑性基体中制成粒状或丸状的中间原料,然后放入传统的注射成型机器中。

各种可选用的热塑性基体范围从价廉的商品材料到非常昂贵的特殊聚合物,包括聚烯烃类、聚酰胺类、热塑性聚酯类以及如聚苯硫醚等先进的工程热塑性塑料和聚醚醚酮等更新的芳香族热塑性塑料及其相关材料。而增强体中最常用的是E玻璃,约占市场的90%。碳纤维由于它的高性能常用来制备有更高刚度和强度的优质复合材料。注射成型工艺可制备大批量的复杂而尺寸精确的模塑材料,重量范围可从几克一直到10kg。根据纤维的长度,此类材料又可分成两类。大多数模塑化合物是将短切玻纤或连续的粗纱放入单螺杆或双螺杆挤压机中混和而成。纤维在此过程中被破碎成0.1—1.0mm长(下面将详细讨论)。尽管此长度仍未达到最佳的增强效果,但与未增强的材料相比在价格性能比上仍占有一定的优势。最近连续浸渍纤维粗纱的工艺已被采用来制成细棒状由连续丝增强的聚合物,棒被切成10mm长的小段,以便于注射成型。通过控制合适的注射成型工艺,可获得含有较长纤维的模塑材料,与含较短纤维的材料相比,有更高的刚度、强度和韧性。

• p. 297 •

7.2.3 可热成型板材

这是使用热塑性基体制备SFC的另一种形式,它即使用非连续纤维,也使用连续纤维。这两种材料的制备途径大致相同,所不同的是使用非连续纤维可承受更大的塑变(仅限本文讨论的类型)。连续的板状原料由短纤维(玻璃)与聚合物混合后挤压而成,而更通常的做法是将玻璃纤维编织物切碎,夹在热塑性塑料薄板间一起轧制而成。这种夹层材料通过一系列的热轧辊,使得聚合物进入编织物形成较为均匀的板状增强塑料。一般板约5mm厚,可达2m宽,短切玻纤的含量可达30%。应指出的是,增强体是玻璃纤维束丝,一般50mm长,并含有几千根单丝,增强机制主要与束的尺度而不是与单根纤维的尺度有关。

板状原料可进一步放入炉中加热到超过基体软化温度*,然后压入或贴在冷的金属模具中。在此过程中,由于产品形状复杂,可能在材料中引入大量的塑变。这个过程十分迅速,且与金属的冲压过程相似。该材料在汽车零件及其相关工业中有巨大的应用潜力,但并未如预想的那样发展迅速。E玻璃增强聚丙烯和尼龙可制成该类材料。

7.2.4 颗粒状热固成型组合物

这类化合物与热塑成型组合物相似,只是基体采用了热固性树脂。这些材料在压制或注射成型前是粗颗粒状或被制成丸状。一般来说,热固成型化合物中含有相对较多的填充

* 半晶化的聚合物必须加热到晶化熔点,而非晶态材料则被加热直至粘度下降,基体需完全液化。

物，其主要目的是通过减少反应的先驱聚合物，来减少由反应而产生的放热和挥发性凝结物，从而控制工艺过程，并且减少模压成型时的收缩，保持形状稳定，但其缺点是减小了体系的塑变能力。因此，为了在获得高的力学性能同时保持合适的可加工性，需保持填充物含量与聚合反应程度之间的平衡。许多填充物比聚合物便宜得多，因此可用来调整成本价格。一些传统的填充物如云母、滑石等也具有增强效果。随着复合技术在其它体系中的发展，玻璃纤维也可用作为增强体，并增大了使用范围，尤其当温度和绝缘性要求较高时。

热固成型化合物的生产由于需混和和研磨，因此增强体只能是非常短的纤维，通常采用短至 0.1mm 的经研磨的玻璃纤维。如此短的长度使得增强效果非常有限，但可采取减小模压时的收缩和热膨胀系数，来稍许提高强度，改善原有材料的脆性。

· p. 298 ·

7.2.5 热固性片状模塑料

热固性片状模塑料与热成型板材相似，但最后必须在热模具中压塑成型。标准的片状模塑料(SMC)是一宽的片材[如 1m×(5—10mm 厚)]，由 50mm 长的短切玻纤填充在未固化的不饱和聚酯树脂制成。树脂中常还含有矿物填充物，如碳酸钙，起到化学或物理增稠作用，在不增加聚合程度的情况下，使得树脂由流动的液体变成糊状。制得的片状模塑料很容易操作，可用剪床或冲床切成压制成型所需的形状。将预先称重并剪裁好的 SMC 放入一对相匹配的模具中热压。当它软化后流入模腔固化，最后趁热从模具中脱出。这一工艺过程一般需 2—20 分钟。如热成型板材一样，SMC 也可使用编织布或连续无规毡等连续纤维制造。同样应指出是纤维束而不是单根纤维起增强作用。SMC 被广泛用于汽车及消费品工业。增强体通常是 E 玻璃，而基体为不饱和聚酯或乙烯基酯树脂。

7.2.6 热固性块状模塑料

这些材料，即所知的块状模塑料(BMC)或团状模塑料(DMC)，实际上与 SMC 在组成上是相似的，只是被制成块状，如通常所见的直径 50mm 的可弯折的“绳状物”。增强体依然是短切 E 玻璃纤维，只是比 SMC 中用的更短些(约 10—25mm)。BMC 可用压制或注射成型制得。正是由于这些热固性材料能适合于注射成型工艺，才使它们得以快速发展。

7.2.7 增强反应注射成型(RRIM)

RIM(反应注射成型)工艺是将两种能相互反应的原材料同时注入模腔，并发生反应生成热固性聚合物。RRIM 则是将纤维增强体也放入其中。将具有双功能多元醇与二异氰酸酯反应生成聚氨酯是此类工艺的一个经典例子。在这里两种组分都是可流动的液体，按配方混和后 2—5min 内固化。泵送和测量系统保证将经过精确计量的两种组分高速地通过涡轮混和室同时送入模腔，在模具中停留 2—5 分钟固化后，打开模具，顶出零件。聚氨酯可按配方生成有弹性的或坚硬的玻璃状固体，也可形成坚硬的或柔韧的泡沫体。因此，这是一个多功能的工艺。在 RRIM 中，短的玻璃纤维悬浮在多元醇中，这样增强的聚合物也就具备条件了。在氨基甲酸乙酯体系中，由于玻璃纤维会引起过早的化学反应，因此不能将它悬浮于二异氰酸酯中，但在其它体系中则可在所有组分中都可放入玻璃纤维。为了保证悬浮液的流动性，加入玻璃纤维的量及其长度都受到限制，一般体积分数很少超过

10%，而其长度小于 0.1mm。尽管增强效果很有限，但却提高了聚氨酯的尺寸稳定性和高温性能。

• p. 299 •

现在 RRIM 也可用于其它聚合物，如聚酯、聚酰胺（尼龙）体系，并可能与其它模压组合物形成竞争。

7.2.8 小结

短纤维增强被广泛用于热塑性和热固性聚合物，并且有各种各样制备及成型工艺。其增强效果与纤维填充物、长度、取向分布和纤维基体界面的性质有关，不同的基体性质，如基体是脆的、坚固的还是韧性的、弹性的等，也会使增强效果千差万别。这将在增强原理一节中加以详细讨论。

7.3 非连续纤维增强原理

7.3.1 背景

与连续纤维复合材料相比，非连续（短）纤维复合材料的力学更为复杂，因为纤维的长度不同，即使在很小的范围内，纤维的排布也不相同，因此在建立力学性能和物理性能模型时需考虑纤维长度（或长径比）分布（FLD）和纤维取向分布（FOD）。一开始时还应指出的是，在 SFC 中最大的可获得的纤维体积分数 V_f 比连续纤维体系的低，因此基体和界面对复合材料的性能影响将更大。纤维体积分数首先受到几何学的限制，当分数越低时，纤维取向越显得杂乱无章。在完全无序的体系中，纤维体积分数的上限约为 0.3，而在完全排直的体系中，理论上可达 0.9，而从实际，尤其是可模塑成型测量的流动性考虑，大多数短纤维体系中上限为 0.4。

• p. 300 •

7.3.2 短纤维增强

首先有必要看一下连续纤维复合材料的增强机制。最基本的力学考虑是从朴素的概念“混和准则方程”中得出的。我们假定由一组排成行的、直的连续纤维埋在基体中形成复合材料，组成理想的几何排列，通常是正六边形或正方形，并且认为纤维与基体结合良好。因此可得出沿纤维排布方向复合材料的刚度方程，即 Voigt 方程（或称为上限方程）

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \tag{7-1}$$

或

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \tag{7-1a}$$

式中，E 为杨氏模量，V 是体积分数，下标 f，m 和 c 分别代表纤维、基体和复合材料[在二元体系中 $V_m = (1 - V_f)$]。

这一简单的模型可较好地预测单向复合材料纤维方向的刚度。这是因为在高纤维含量时，纤维刚度远大于基体，复合材料的刚度很少受到基体或实际纤维几何排列的影响，而且界面应力仅存在于纤维端部，因此没有必要考虑界面的作用。但在强度预测方面却不那么令人满意，因为此时纤维与基体相互作用的影响增大，而且需考虑纤维与基体的断裂

应变。

在预测垂直于纤维方向的性能时混和准则则不很有根据。纤维与基体排列成板条状薄片(图 7-1),载荷通过理想的界面从基体传向纤维,因此方程

$$\frac{1}{E_T} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{(1-V_f)}{E_m} \tag{7-2}$$

图 7-1 在简单的混和准则分析中单向层板(A)简化成(B)中的形式。受长轴方向的载荷后,分析结果与实验及更进一步的分析相近,但由于基体变得不连续,是不适合于分析横向载荷情况的

仅对实验观察所得的刚度提供了非常粗糙的近似,而对强度的预测则是毫无用处。详细的讨论参见 Kelly 和 Macmillan(1986)。

短纤维是怎样增强基体的呢? 很明显,如果纤维被基体完全包围住,应力只有从基体传向纤维。当然只有在界面能够传递应力时,上述情况才可能发生。如果纤维与基体相结合,基体中的任何位移都将传递到纤维上,而纤维的刚度比基体大,则纤维将起约束作用,因此从表面上看材料的刚度上升了。在实际的材料中由于纤维与基体的结合不是理想的,因此纤维的约束作用取决于界面的性质。同样,如连续纤维体系中一样,增强效果也与纤维含量 V_f、纤维长径比和取向有关。

• p. 301 •

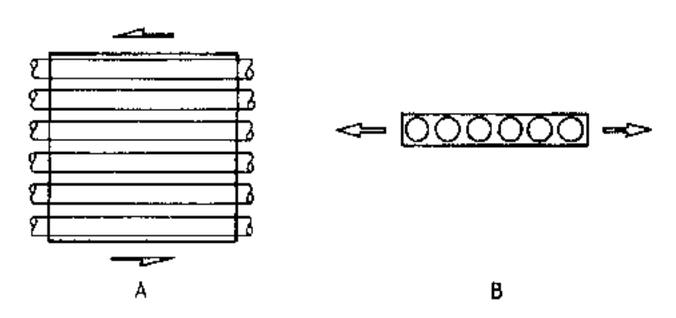


图 7-2 受剪切载荷时(A)界面受平行(及垂直)于轴向的剪切应力。受横向拉力时(B)垂直于轴向的拉应力的一个分力可致使界面破坏

界面被认为是影响 SFC 性能的关键因素。根据复合材料中局部的应力状态,界面易被平行纤维方向的剪切应力或垂直于纤维轴向的拉伸应力所破坏,如图 7-2 所示。因此界面剪切强度和横向拉伸强度是十分重要的因素,在本质上结合可能是机械的、物理的或化学的。机械结合是由纤维表面粗糙度引起的。由于热收缩或固化时的体积变化等树脂基体的收缩引起的径向压应力也是导致机械结合的原因。当受到沿纤维方向的剪切力时,由于机械结合使得纤维和基体形成摩擦对。假如温度升高或者基体吸水,或者基体粘弹性松弛,则纯粹的摩擦结合将急剧减小。如果基体能较好地润湿纤维,或者摩擦"结合"能通过

偶极相互作用而得以加强，则物理结合也将存在，且对剪切力和横向拉伸应力都将有效。在润湿的体系中，机械结合也可能得以大大地加强。由纤维和基体树脂之间化学键合而引起的化学结合是最有效的结合形式。玻璃纤维本身并不与聚合物发生化学键合，只有使用复杂的偶联剂，在纤维与基体之间搭桥才能实现化学结合。这些偶联剂一般都以具有双重功能的硅烷为基。在玻璃纤维增强塑料的体系中偶联剂和纤维表面涂油剂的工艺对复合材料的性能是至关重要的，而碳纤维与聚合物基体有较好的相容性，简单的表面氧化处理便能获得合适的界面结合。

• p. 302 •

7.3.3 基体与纤维间的应力传递

假设一根刚性的短纤维完全埋在具有较大柔顺性的聚合物基体中，且圆柱状界面是理想结合，建立半径分别为 r 和 R 的两个同心圆柱模型。内圆柱代表纤维，外圆柱代表基体，r/R 根据所需的体积分数调整，因此 $V_f=(r/R)^2$。当受到沿纤维轴向的拉应力时，基体中将发生应变，由于纤维的刚度比基体大，因此在圆柱界面上存在着剪切应力。Cox 以采用剪滞理论进行了分析(1952)，并设沿圆柱界面纤维和基体的应变位移有差别。假定界面结合理想，忽略从纤维端部传来的应力，且纤维和基体均是弹性的。纤维上的拉伸应力在端部为 0，然后逐渐上升至中部，达到 $E_f\varepsilon_f$。(7-3)式—(7-5)式是摘自 Cox 的论述

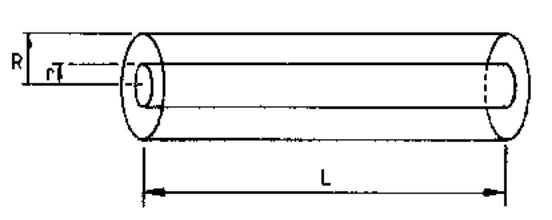


图 7-3 以界面结合理想的一对同心圆柱体表示复合材料，中心圆柱代表纤维，并根据所需体积分数调整 r/R，纤维长径比为 $L/(2r)$

$$\sigma_f = E_f\varepsilon_m\left\{1-\frac{\cosh[\beta(R_s-x_r)]}{\cosh(\beta\cdot R_s)}\right\} \tag{7-3}$$

式中，参数 R_s(纤维长径比)和以 V_f 代替长度和 r/R，ε_m 为基体的应变，G_m 为基体的剪切模量，τ 为界面剪切应力，与纤维端部的距离为 x_r 且以纤维的直径 d 为单位。根据

$$\tau = E_f\varepsilon_m\left[\frac{G_m}{2E_f\ln V_f^{-1/2}}\right]^{1/2}\frac{\sinh[\beta(R_s-x_r)]}{\cosh(\beta\cdot R_s)} \tag{7-4}$$

• p. 303 •

可知，沿界面的剪切应力在纤维端部最大，到纤维中部时降为 0。以上两式中的 β 为

$$\beta = \left[\frac{2G_m}{E_f r^2\ln V_f^{-1/2}}\right]^{1/2} \tag{7-5}$$

由此表明，沿纤维的应力分布是基体剪切模量与纤维杨氏模量之比(G_m/E_f)和纤维体积分数(V_f)的函数。图 7-4(a)和(b)分别显示了在不同外加应变时纤维所受的拉伸应力和界面剪切应力，其中纤维的长径比为 50，纤维模量 E_f 为 100GPa，而其它参数参照典型的环氧树脂。当应变较大时，纤维中部的应力不能达到平台水平 $E_f\varepsilon$。当应变为 1%时，预测纤维端部的剪切应力接近 60MPa，这高于许多聚合物的剪切强度。纤维体积分数的影响如图 7-5 所示，由图可见纤维体积分数降低，纤维所受应力下降，因此其增强程度也下降。减小基体剪切模量 G_m 后的影响如图 7-6 所示，可见基体柔顺性越大，向纤维传递应力的效应越小。从 Cox 的分析中可得出的重要结论是纤维中的应力从端部到中部逐渐上升，当纤维长径比较大时，在纤维中部将出现一个应力不变的区域。在连续纤维体系中，整个纤

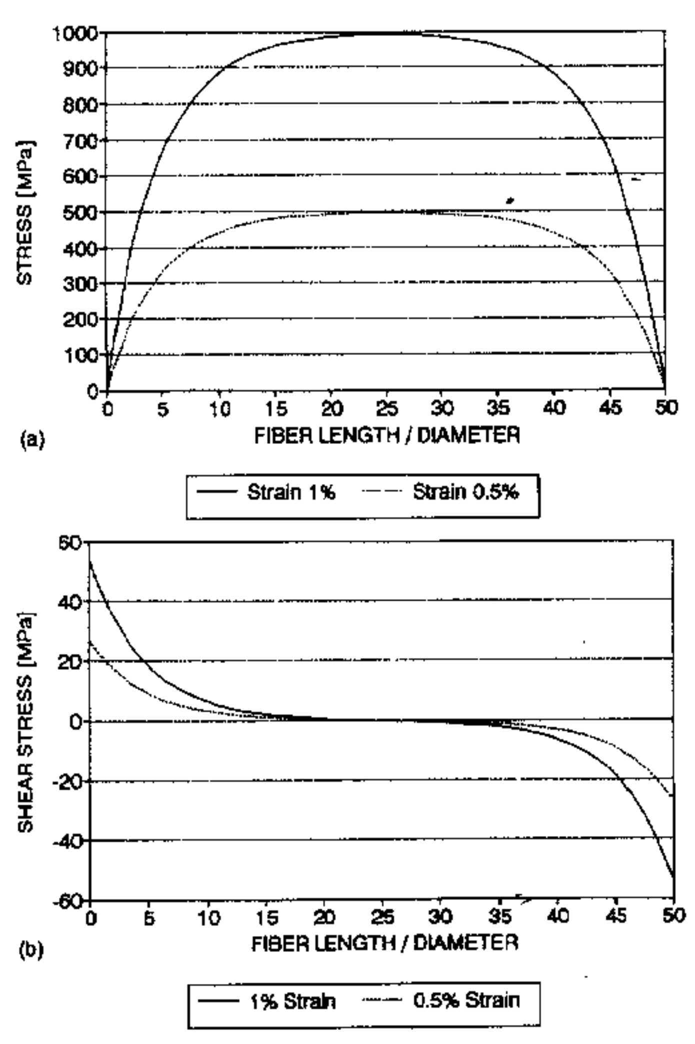


图 7-4 根据 Cox 模型，在一长径比为 50 的纤维上拉伸(a)和剪切应力(b)的轴向分布。纤维模量为 100GPa，$V_f=0.5$，基体剪切模量为 2GPa。两条曲线分别代表应变为 0.5%和 1.0%。当应变较大时，预测的界面的剪切应力超过了基体的剪切强度

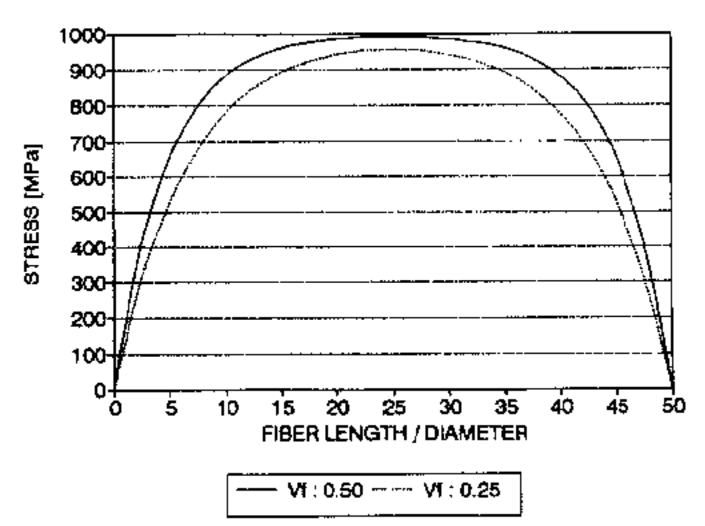


图 7-5 沿纤维的拉伸应力分布，条件同图 7-4。根据模型，当体积分数较低时，应力传递效应降低

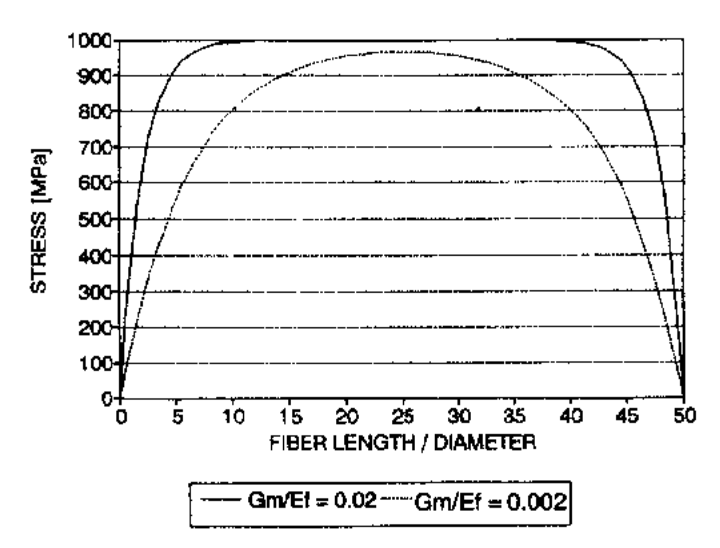


图 7-6 两种不同的 G_m/E_f 比值情况下的拉伸应力沿纤维的分布：基体刚度越大，应力传递效应越大

维所受的载荷与上述纤维中部的相似，而对短纤维来说在纤维端部区域的载荷传递却不那么有效。将纤维中应力从零上升到 $0.9E_f\varepsilon_c$ 的长度定义为载荷传递长度 R_t（以纤维直径为单位，即 $R_t=L_t/d$）（图 7-7）。如果 R_t 在 R_a 中占很大比例，则体系的增强效果将低于连续纤维体系。这可从图 7-7 中曲线下的面积与长方形 $E_f\varepsilon_c\times L$ 面积之比来估算。应指出的是，R_t 与应变无关，而最大界面剪切应力是随着应变增大而增大的。如果纤维很长（即 $R_a \gg R_t$），则增强效果将与连续纤维相近。

· p. 304 ·

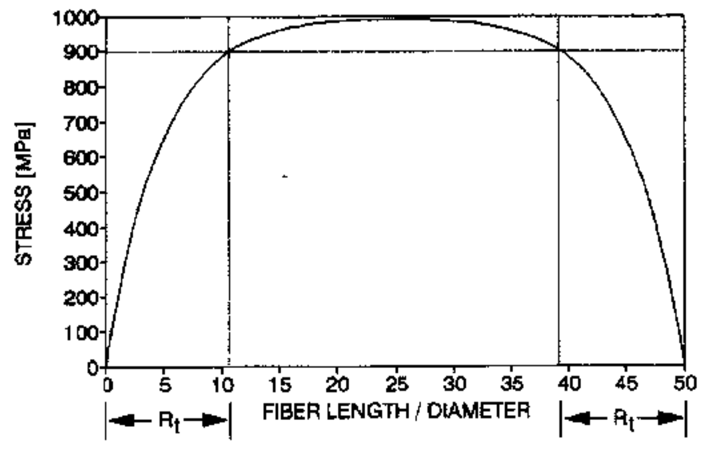


图 7-7 纤维上应力上升至 $0.9\times E_f\varepsilon_c$（即最大值的 90%）时的长度定义为应力传递长度，在这里以纤维直径表示，即 $R_t=L_t/(2r)$

· p. 305 ·

Cox 分析的一个明显缺陷在于预测最大剪切应力发生在纤维端部，实际上在纤维顶端应为 0，另一个问题是没有考虑界面"强度"（假设理想弹性体和界面结合），其结果是预测的界面剪切应力超过了基体的屈服强度。在实际体系中基体或界面（比基体更弱）将屈服或脱粘，从而引起应力重新分配。尽管有这些限制，Cox 方法依然对主要的短纤维体系作出了实际的估计，但不够精确。



Kelly 和 Tyson(1965)提出了另一种方法:在(金属)体系中基体屈服,应力传递通过界面摩擦来实现。通过简单的力平衡条件即可得到纤维中应力方程

$$\sigma_f = 2\tau R_a \qquad (7\text{-}6)$$

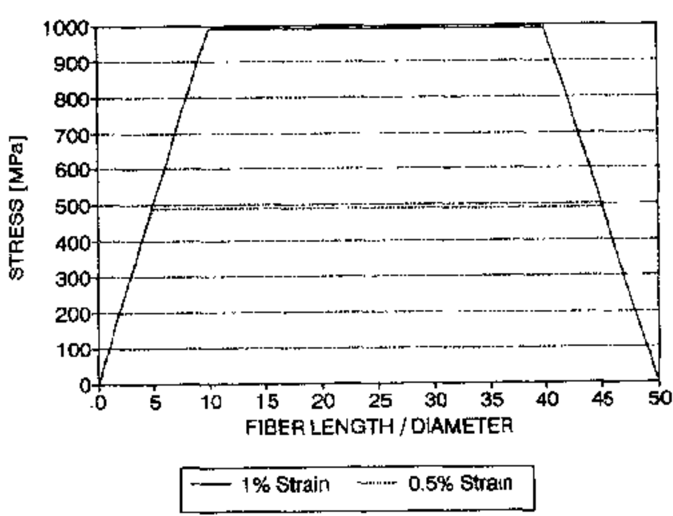


图 7-8 Kelly-Tyson 模型的拉伸应力分布。载荷条件与图 7-4 相同。应力从纤维端部按直线上升至最大值 $E_f\varepsilon_c$,应力传递长度随外加应变的增大成比例增大

此式适用于应力传递区,即从纤维端部到基体与纤维轴向应变相等的点且此处没有界面剪切应力处之间的区域。图 7-8 显示了应力的分布。由图可见,应力从纤维端部开始按直线上升,因此应力传递长度可精确地定义。中部平台处为纤维与基体应变相等处,所以无界面剪切应力。外加应变和纤维长径比的影响与 Cox 模型的预测相似。在这个模型中界面剪切应力 τ 在应力传递长度中保持不变,且与外加应变无关。摩擦对的假设尽管不是一个实际的概念,但使得基体剪切模量和界面结合强度在模型中不起重要作用。增强效果的评价原则与 Cox 提出的相似,与纤维长径比的关系也十分相似,如图 7-9 和图 7-10 所示。

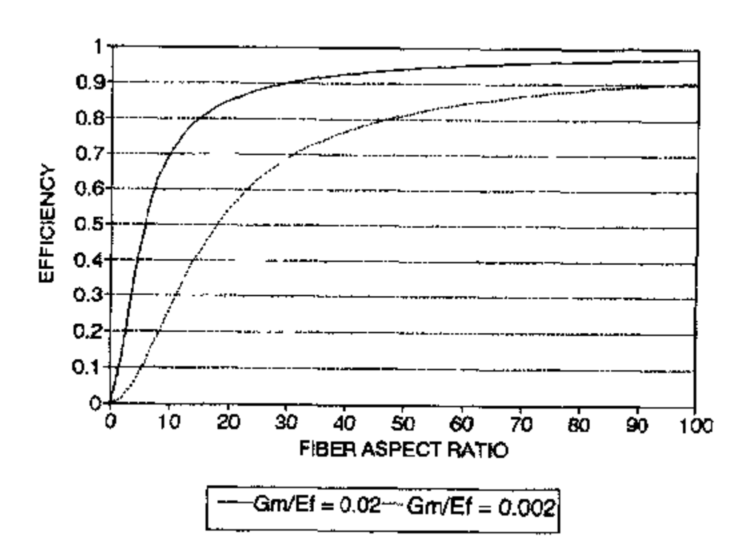


图 7-9 根据图 7-6 的不同 G_m/E_f 按 Cox 模型计算的纤维长径比与增强效率的关系。提高长径比和基体的刚度均能提高增强效率

Cox 模型中基体剪切模量的影响与 Kelly-Tyson 模型中界面剪切应力的影响效果是相似的，表明只有足够高的纤维长径比(一般>50)和足够的界面结合才能获得高的增强效果。两个模型均对增强提出了定性的解释，但都没有包含所有有关的参数。

• p. 306 •

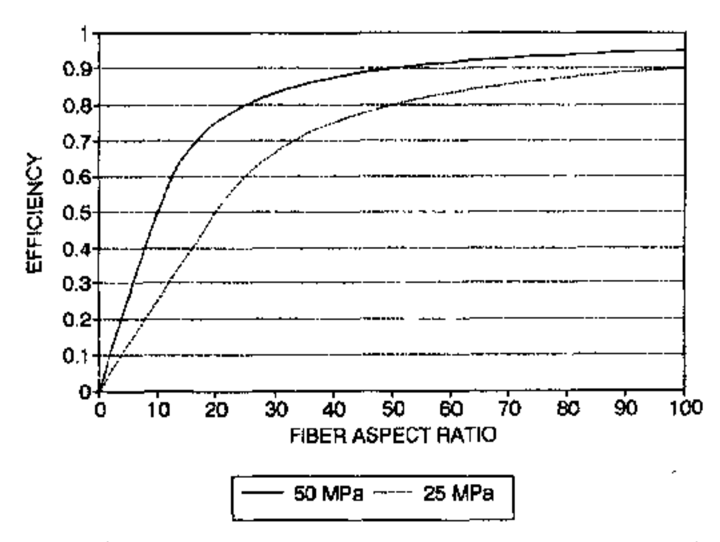


图 7-10　与图 7-9 相对的，按 Kelly-Tyson 模型计算的不同界面剪切应力下的增强效率。提高界面剪切应力和长径比均能提高增强效率

Galiolis 等(1984，1989)最近研究了埋在基体中的纤维实际所受的拉伸应力，结果表明应力分布与 Cox 预测的非常相似，但外加应变超过某一门槛值时，界面"断裂"，应力分布急剧变化。断裂是指纤维-基体界面剪切脱粘或基体屈服。断裂从纤维端部萌发，沿界面扩展。即使在脱粘区仍存在一些应力传递能力。在这里应力按直线上升(如 Kelly-Tyson 所分析的那样)，然后再转换成如 Cox 分析的那样按指数上升。因此总的结论是当纤维与基体间形成强(化学)的结合时，应变增大时应力如 Cox 模型预测的上升直到在纤维端部的剪切应力超过结合强度，然后发生脱粘，界面所能承受的剪切迅速下降，应力传递仍能进行，但在本质上是机械的或摩擦的，总的效果是在脱粘区的端点有平缓的应力梯度突变成陡的梯度。这就是为什么脱粘不会贯穿整个纤维长度，同样也说明只有将 Cox 和 Kelly-Tyson 模型综合应用才能对短纤维体系提供更符合实际的解释。

• p. 307 •

7.3.4　纤维长度分布

上一节讨论的模型假定体系中所有的纤维都平行于外加应力方向，且都是等长的，真实的情况并非如此。纤维原先均是由连续束状或粗纱状的单丝组成(例如以 5—15μm 直径的 5000 -20000 根单丝组成的玻璃或碳纤维)，在生产过程中纤维不断地被破碎、分散，因此在完成模型后纤维平均长度不超过 1mm。纤维破碎是一个随机的过程，所以在最终的材料中能够找到各种长度的纤维。注射成型的热塑性塑料中 10μm 直径的纤维的长度从 10μm 到 10mm 都有(差 3 个数量级)，因此必须考虑纤维长度分布对复合材料性能的影响。

如 7.3.3 节提出的，当其它因素不变时，低的纤维长径比将降低增强效率，因此在估计增强程度时必须考虑整个纤维的长径比分布。在实际中，通常假定纤维的直径是不变

的，仅需测量纤维长度的分布。通常采用将基体烧尽或找一种溶剂或化学反应物，使得纤维从样品中分离出来，并放在显微镜下测量其长度。这一工作常常由图像分析仪来完成，尽管可获得较精确的结果，但这仅仅是一间接的过程，并需要专门的软件来实现(Lunt，1980；Lang 和 Shortall，1980)。

一旦纤维长径比分布已知，就可计算有效的平均长径比以及根据 Cox 或 Kelly-Tyson 模型得到效率因子 η_1，并使用到(7-1)式。效率因子为在相同外加应变下短纤维上的平均应力与连续纤维上的应力之比，即

$$E_c = \eta_1 E_f V_f + E_m V_m \tag{7-7}$$

对于 Cox 模型：

$$\eta_1 = 1 - \frac{\tanh(\beta R_a/2)}{\beta R_a/2} \tag{7-8}$$

这一讨论是相对粗糙的，将分布中所有纤维长径比对刚度的贡献总和起来，则模型将更完善。这一过程由 Bader 和 Bowyer(1972)以及 Bowyer 和 Bader(1972a，1972b)完成，且同时指出短纤维的增强效率是外加应变的函数。Kelly-Tyson 模型的原理扩展后可在任一外加应变水平下定义临界长径比：

$$R_{ac} = \frac{E_f \varepsilon_c}{\tau} \tag{7-9}$$

任一长径比的纤维可被定为是亚临界的或超临界的。如果 $R_a < R_{ac}$，则纤维是亚临界的；如果 $R_a > R_{ac}$，则纤维是超临界的

$$R_{a(\text{亚临界})} < R_{ac} < R_{a(\text{超临界})} \tag{7-10}$$

在亚临界和超临界纤维上的平均拉伸应力则为

• p. 308 •

$$\bar{\sigma}_{(\text{亚临界})} = \frac{R_a \tau}{2} \tag{7-11}$$

$$\bar{\sigma}_{(\text{超临界})} = E_f \varepsilon_c \left(1 - \frac{E_f \varepsilon_c}{2 R_a \tau}\right) \tag{7-12}$$

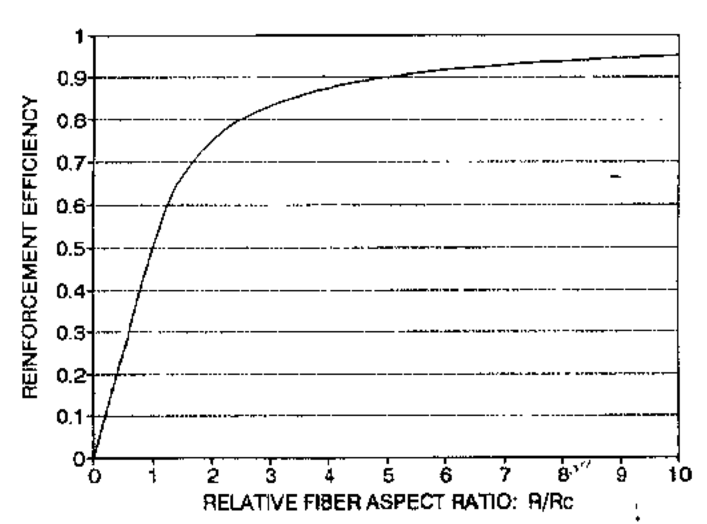


图 7-11　在这条曲线上纤维长径比由传递长度归一(Kelly-Tyson)，表明如果所有纤维长度都是临界长度效率为 0.5，当 $R=5R_c$ 时，效率上升为 0.9，$R=10R_c$ 时，上升到 0.95

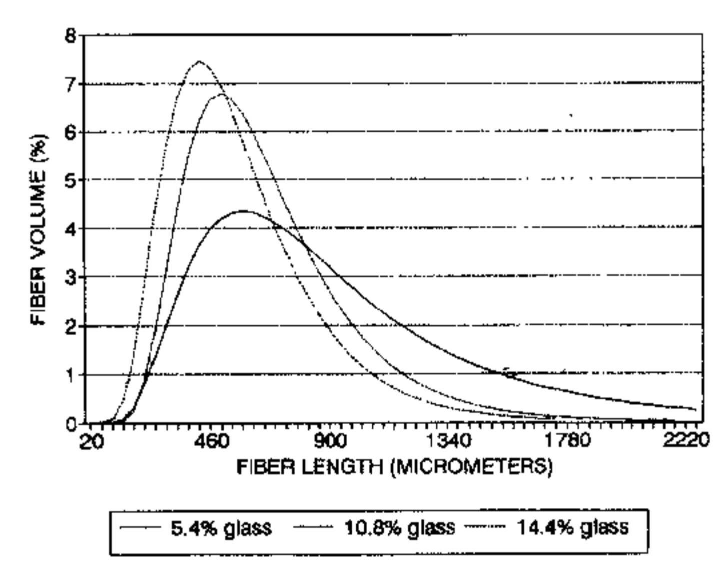


图 7-12　三种不同等级的注射成型玻璃纤维增强聚丙烯的纤维长度分布。数据已根据 Hill 的方法通过图像分析程序修正

在低应变下，R_{ac}是小的，然后随着应变按比例升高，因此在非常低的应变下，最短的纤维也是超临界的。当应变提高，纤维长度分布中成为亚临界的比例不断上升，增强效率下降，这说明即使在准弹性阶段，应力-应变曲线也是非线性的。这种现象在 SFC 的拉伸实验中是普遍的。图 7-9 和图 7-10 表示了计算所得 SFC 不同纤维长径比下的增强效率。如果将长径比用 R_{ac}规范（图 7-11），则理想的 R_a 应为 5—10 倍的 R_{ac}，就能使增强效率达到 90%—95%。在典型的玻璃纤维增强热塑性材料中，R_{ac}经估算约 20—50（即纤维长度为 200—500μm），因此 1—5mm 长的纤维就符合要求了。在许多商品中平均* 纤维长度只有 100—250μm。图 7-12 显示三种不同等级的玻璃纤维增强聚丙烯中的纤维长度分布。这是基体烧尽后将纤维放在显微镜下使用特殊软件获得的结果（Hill，1991）。0.054V_f，0.108V_f 和 0.144V_f 时的平均纤维长度分别为 730μm，600μm 和 540μm。值得注意的是纤维体积分数增大，长的纤维比例下降，这是因为材料填充得越多，纤维的摩擦程度也越厉害，这一混合物经偶联剂处理后，其临界长度（即传递长度的两倍）应在 0.95mm 左右，未经偶联剂处理的则约为 1.6mm。可见，在大多数商品中平均纤维长度低于最佳值。然而最近可以获得较长纤维的商品（Gore 等，1986），它们提高了材料的刚度、强度和韧性。

7.3.5　纤维取向分布

在 SFC 中纤维很少沿同一方向排布，这是由制备过程中的流变造成的。这一过程非常复杂，使得纤维（和分子）取向也非常复杂。会聚流变使得优先取向与流动方向平行，而发散流变则与流动方向垂直。这一行为进一步受模具或模壁影响，结果使得注射成型的构件薄壁处形成层状结构：表面的纤维沿主流方向排布，而芯部的则垂直于主流方向。采用相似的方法和合适的有关纤维长径比的因子可模拟[0,90,0]交叉叠层板的弹性性能。

更精确的方法是测量纤维取向分布，根据层状基体转换公式（Tsai 和 Hahn，1980），设

* 平均长度一般指纤维的算术平均，这与等直径纤维的体积平均相似。

定一与纤维和主应力之间平均夹角有关的因子

$$\eta_0 = \Sigma \Delta a_f \cos^4 \frac{\theta}{a_f} \qquad (7\text{-}13)$$

式中，a_f 是每个 θ 角上的纤维分数。Krenchel(1964)计算了不同纤维取向时的参数 η_0。单向时它为 1，平面任意分布时为 0.375，三维任意分布时为 0.2。这也可用于(7-7)式，用来同时修正纤维长度和取向分布

· p. 309 ·

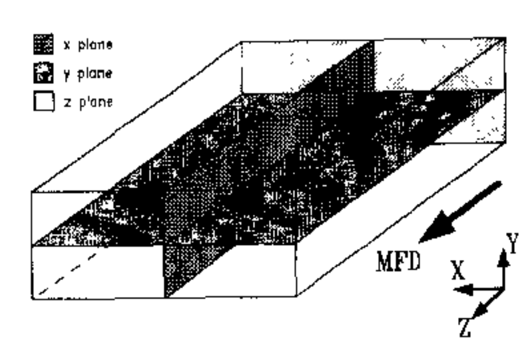
$$E_c = \eta_0 \eta_1 E_f V_f + E_m V_m \qquad (7\text{-}14)$$

这一原理 Lees(1968)也采用过。取向分布可通过薄片的微观射线照相(Darlington 和 McGinley，1975；Bright 和 Darlington，1981；Crowson 等，1980)或者光学或扫描电镜观察抛光截面，结合人工(数字模拟转换器)或计算机图像分析获得。若要完整的分布，需观察那些通过模料三条主对称轴相互垂直的截面。这是直接但却十分乏味的工作，需测量 2 或 3 个截面上 1000 根以上纤维才能得到样品中精确的分布(Hill，1991)。

· p. 310 ·

7.3.6 刚度模型

包含有非连续短纤维的复合材料刚度受到许多参数的影响，它们是纤维和基体的弹性、纤维体积分数、纤维长径比、纤维取向分布和纤维-基体界面应力传递效率等。没有一个模型包含了以上所有的参数。Cox 模型仅适用于纤维平行于主应力方向时的理想弹性行为，忽略了界面强度，边界条件不够理想。尽管如此，提出的应力分布与实验观察所得较接近。Kelly-Tyson 模型不涉及弹性交互作用或纤维分数，但通过选择合适的界面剪切应力，可较为实际地预测到纤维中的应力分布和增强效果是纤维长度的函数。其主要缺点是界面剪切应力不随外加应变变化而变化(应指出的是这个模型是针对基体屈服的金属基体体系提出的，并不适合于目前讨论的对象)。



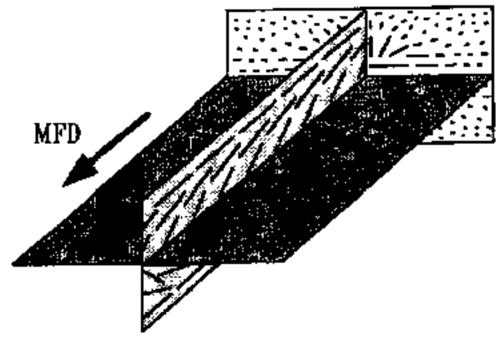


图 7-13 Hill(1991)用来测量注射成型的纤维取向分布的设定。接近模壁的纤维倾向于平行于模料注入方向(MFD)，而芯部的则垂直于此方向。垂直于三个主方向的截面能很好地描述复合材料整体的纤维取向分布，但定量使用这些数据是非常复杂的

Mittal 和 Gupta(1982)及 Mittal 等(1987)提出了在界面剪切应力与复合材料平均外加应力之间的线性关系

$$\tau = K\sigma_c \qquad (7\text{-}15)$$

并应用到 Kelly-Tyson 模型及 Bowyer 和 Bader(1972a)的分析中去。常数 K 从应力-应变曲线的斜率中得出。这一方法得出的临界长度的定义略有不同

$$L_c = \frac{E_f r_f \varepsilon_c}{K\sigma_c} \tag{7-16}$$

• p. 311 •

并不是 Bowyer 和 Bader 提出的随外加应变而是随应力-应变曲线的斜率成比例地下降。这是个较为实际的概念，且能较精确地模拟应力-应变曲线。Hill(1991)在聚丙烯/玻璃纤维复合物上进行拉伸试验，其中纤维长度和取向分布均按实验要求分布，界面强度由单根纤维断裂实验测定(Drzal 等，1980)。Hill 假定界面剪切应力随外加应力的变化是非线性的，即

$$\tau = \tau_{max}(\sigma/\sigma_{ym})^n$$

式中，σ 为外加应力，σ_{ym}是当基体屈服时复合材料受的应力。当 $n=0.35$ 时，符合得最好。图 7-14 为预测的和实验的应力-应变曲线比较，可见符合得较好。这与 Bowyer 和 Bader 观察到的相似，但其符合得更好，尤其是高应变区。高应变区的偏离是因为当接近断裂应力时，逐渐破坏的作用越来越显著。

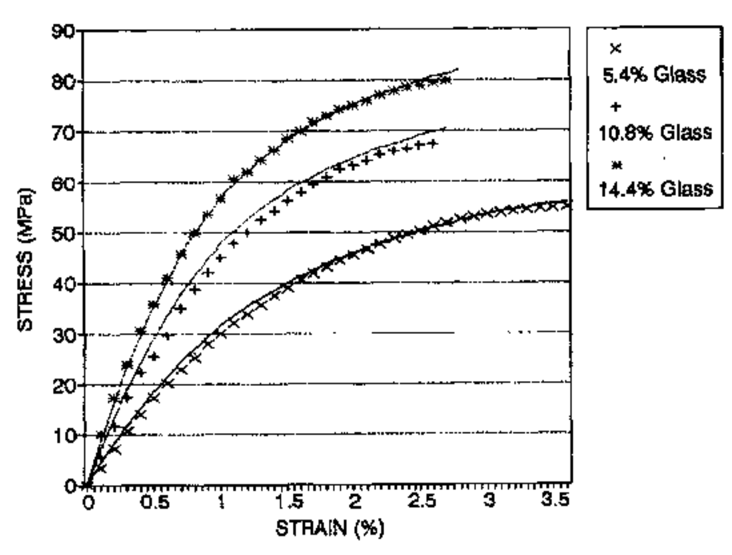


图 7-14 橡胶韧化玻璃纤维填充的聚丙烯材料应力-应变曲线预测值(线)与实验数据(点)的比较。橡胶含量为 30%，根据重量，玻璃纤维含量分别为 15%，30%和 40%

Halpin 和 Tsai 修正了混和准则，其中包括两个与纤维-基体交互作用有关的经验常数(参见 Halpin 和 Kardos，1976)

$$E_c = E_m\left(\frac{1+\xi\eta V_f}{1-\eta V_f}\right) \tag{7-17}$$

其中

$$\eta = \frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+\xi} \tag{7-18}$$

如 Jones(1975)提出的那样，该等式的优点在于通过选择合适的两个常数可预测 Voigt 的上限和 Reuss 的下限混和准则方程之间的任何一点。设 ξ 为无穷大时等式变得与 Voigt 的相似；设 ξ 为 0 时与 Reuss 的相似。当 η 为 1 时，代表硬的内含物，如纤维；η 为 0 时，代表空洞。

Wu 和 McCullough(1977)根据层板理论模拟短纤维复合材料的弹性性能，其中考虑

到纤维长度和取向分布等因素。该模型综合了每根纤维或每组纤维的作用,理论是严密的,但难以确定那些描述界面强度、取向和长度的因子,因此最后只能以经验参数为依据。另参见第9章。

·p.312·

7.3.7 强度模型

上述SFC弹性行为的模型能较合理地预测出应力-应变曲线的形状,至少在低应变阶段(如小于1%应变)是较符合实际的,而且能适合于大多数实际体系的设计需要。强度预测则令人难以捉摸,主要是还不能完全了解其断裂过程。在连续纤维体系中部分纤维总是排布在主应力方向上,模拟强度时,这些纤维占主导地位,当这些纤维被拉断时,断裂开始了。因此在大多数复合材料体系中材料的断裂应变很接近于纤维的断裂应变。只有当纤维分数较低和高的局部应力场,如在缺口周围导致低应变破坏时复合材料和纤维的断裂应变差别才较大。在SFC中拉伸断裂时的应变比纤维断裂应变低得多,除非纤维分数很低而基体延性或弹性很好(Bader等,1975;Bader和Curtis,1977;Curtis等,1978)。一般来说,纤维分数越高,断裂应变越低,原因是纤维像内部应力升高器一样,约束了基体中的塑性流变,并成为裂纹的萌发点。

基体内高含量的纤维就像坚硬的内含物一样,导致了其中复杂的三向应力状态,而基体中剪切流变则被抑制(另参见Sun,本文第10章详细讨论)。这样提高了基体的屈服应力,但也使之变脆,因此断裂时应变值很低。另外,如Wetherland(1980)观察到的那样,实际纤维分布是非常重要的。当纤维交叉时,可使材料得以更大的强化。

在纤维基体间应力传递模型中往往假设纤维端部与基体并不结合,这是不对的。在拉伸载荷下,排直的纤维端部的应力在外加应变下就将大于界面或基体的抗拉强度(视两者中哪个更高而定),并在端部形成一柱状空洞。当应变升高后,如果界面强度较低,则端部周围的应力将使纤维沿着长度方向与基体脱粘;如果界面强度高,则在基体中形成一圆盘状裂纹,还有可能在靠近端部的基体中形成塑性变形区、应变带或微裂纹区。图7-15示出了上述情况。在更脆的基体体系中,基体中的裂纹从这些纤维端部的破坏区开始扩展,进而减少有效截面,导致断裂。许多学者,包括Bader和Curtis(1977),Bader和Collins(1983),以及Sato等(1982,1984)对这些断裂模型进行了研究。值得注意的是尽管基体在未增强时能显示出很高的延性(如聚丙烯和尼龙),但是经短纤维增强后在高应变速率下仍以脆性的方式断裂。

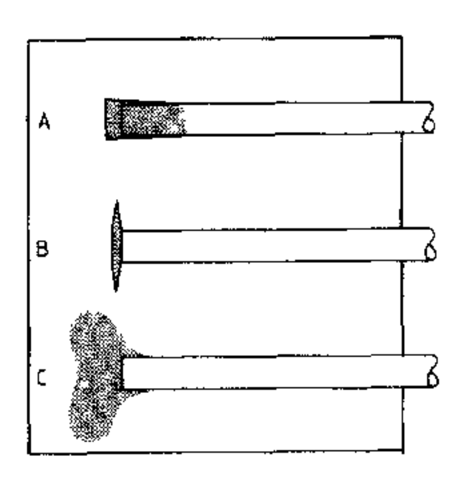


图7-15 单向拉伸下由于纤维端部附近基体中的应力集中而引起的三种破坏过程:沿柱状界面脱粘造成的空隙(A),基体裂纹(B)和基体中的塑性流变(C)

·p.313·

未排直纤维对拉伸强度的影响更是引人注目的。排成与主应力方向成90°左右的纤维在整个长度上脱粘。这些裂纹相对较大,并在基体中扩展,导致低延性破坏。

对断裂表面的研究(Bader 等,1975;Baily 和 Bader,1985)表明,在基体中有强烈的塑性流变,但材料的断裂应变仍很低(典型的为1%—2%)。纤维周围的应力集中在基体中引起塑变,使仅限于关键截面上非常窄的宏观剪切带中,而在其它地方塑变并不显著。这种局域塑变意味着宏观的延性可忽略,对断裂过程无能量贡献。

从上述分析我们可以看出 SFC 的断裂过程是十分复杂的,受到纤维长度和取向分布、纤维-基体界面强度和基体本身延性、缺口敏感性等因素影响。基体中的微观破坏(裂纹、微裂纹、应变带)积累导致刚度的少量减小,最终在被急剧削弱的截面上发生断裂。建立在上述概念上的模型由 Bader 和 Curtis(1977)提出,并由 Bader 等(1978)及 Fukuda 和 Chow(1982)继续发展。开始时载荷是由纤维(一部分排列在主应力方向上)和基体共同承担。应变升高后,在主应力方向上纤维的端部以及不在此方向上的纤维表面开始破坏,并随着应变上升,破坏不断积累,使破坏的复合材料残余强度由连接破坏区的纤维决定,载荷不断地向那些连接纤维传递,直至在外加应力下最弱的截面开裂。

• p. 314 •

7.4 性能与特性的控制

7.4.1 成分差别

短纤维复合材料的力学和物理性能受基体和增强体组成、增强体几何尺寸和基体与增强体之间的界面本质控制。在理想的体系中可以提出各种要求,但在实际体系中工艺要求及价格-性能比限定了较多的条件。

模压过程中混合物的流动性要求限制了纤维长度(长径比)和体积分数。高纤维分数和长径比都会增加材料的粘度,使得难以加工。设备类型,如旋转泵及模压过程中流动路径的曲折性决定了纤维长度。同样,纤维取向分布取决于注入模具时的流动方式,受零件几何形状的控制及浇口设计、操作条件的影响。另一因素是纤维分散性:纤维在束中是聚集在一起的,在混和和模压过程中丝束被分散成单根纤维,高的剪切和延长时间可使纤维更趋分散,但纤维间的摩擦使得最终产品中纤维平均长度减小。

界面对 SFC 的力学行为有关键性的影响。高的界面强度提高了纤维增强效果,减小了应力传递长度,延缓了界面脱粘和由此导致的最终拉伸断裂的破坏。界面还有利于韧性,影响复合材料对环境侵蚀的抗力。

材料的特性因此受到基体和增强体的选择、界面控制和工艺条件的控制。

7.4.1.1 基体的选择

聚合物基体的选择与制备过程密切相关。开始的任务是确定最合适的材料类型和工艺路径,如 7.2.1 节中列出的六类。确定聚合物还需考虑其它因素:

(1)工艺温度范围;

(2)力学性能要求;

(3)服役环境;

(4)制品的几何形状及制备过程选择;

(5)生产率;

(6)原料的可供应性及价格。

基体对复合材料力学性能的影响表现在环境因素、服役温度限制、对潮湿和化学介质的抵抗及刚度、强度和韧性之间的平衡。延性好的基体常使得复合材料不易破坏，但刚度降低，尤其是纤维含量低的时候。

• p. 315 •

7.4.1.2　增强体

最常见的增强体是E玻璃，因为它价格低，易使用。与碳(石墨)纤维(230—350GPa)或芳族聚酰胺纤维(100—200GPa)相比，其刚度较低(70GPa)。但前者比后者贵5倍。玻璃纤维持续暴露在潮湿环境中性能下降，尤其是在受力情况下，因此必须上胶或表面涂层保护。上胶可使原本不足的基体与纤维表面的粘结得以加强。纤维由熔体拉出后必须马上上胶。通常表面由保护涂层形成薄膜，并将它们粘在一起形成丝束，因此纤维才显现出较强的束状。几束纤维聚成粗纱，即更大的束。粘结程度对工艺有很大影响，它决定了短切后的纤维束在混和及模压中是保持束状还是分离成单根纤维。如果形成的薄膜在工艺温度时还未熔化，且不溶于基体，则仍保持束状。粘结对短切玻纤与干颗粒的混和也很重要：粘结好的束将形成可自由流动的混合物，而原纤化则会使之结块。涂层的静电性质会促使形成均匀的混和，短切玻纤应与聚合物颗粒相吸、而不是纤维之间相互吸引。

胶(表面油剂)中还含有偶联剂。通常是一种有双重功能的硅烷，其一端的分子与玻璃纤维表面结合，而另一端则与基体相容[参见Plueddemann(1970，1982)的详细讨论]。偶联剂大大增强了基体与玻璃纤维的结合，且可以防止暴露在水气中时，尤其是高温下界面的削弱(Ishida和Koenig，1978)。有效的偶联剂在短纤维体系中也是必需的，并针对不同基体设计有不同的选择。高度极化的聚合物，如尼龙和环氧树脂，即使没有偶联剂，与玻璃的结合也十分良好，但在潮湿环境中结合会被严重削弱。在极化较弱的体系中，如聚烯烃类，即使有偶联剂，结合也很弱，往往还需要在基体聚合物中加入反应物或极性的共聚单体来加强结合。不管是纤维制造商还是聚合物生产商，很少公开表面油剂与偶联剂的配方。

碳(石墨)纤维也广泛用于增强热塑性塑料，它们高的刚度扩展了可模压产品的力学性能范围，并获得非常高的刚度和强度。碳纤维的价格是E玻璃的5倍，在热塑性塑料中加入20%体积分数的碳纤维，整个材料的价格将乘以系数2.5或更大。因此需估计一下性能提高的相对价值。在碳纤维体系中界面控制不如玻璃纤维那样关键。制造商在纤维表面进行处理来增加结合，但不需针对不同聚合物体系特别设计。表面上胶(通常是环氧树脂)仅仅是为了在工艺的早期阶段中保持束状。碳纤维是导电的，因此加10%即可使混合物获得导电性。其热导性也是很高的。

• p. 316 •

芳族聚酰胺纤维在可模压体系中应用不广泛，其原因是纤维束很难切断，而且压力下纤维很脆弱。与玻璃纤维和碳纤维相比，该类纤维具有中等刚度且不导电。

颗粒填料原不在本章讨论范围之中，但也广泛地应用于热固或热塑性树脂体系中。它们在一般情况下并不表现为明显提高模量与强度的增强作用。但它们能影响其它一些重要性能，主要是降低热膨胀系数，减少在模压时的体积收缩，从而改善了表面质量。另外一个重要的特点是由于用低长径比的颗粒，使之在加工流动中导致的各向异性程度大大降

低。其实际效果是降低了模压过程中的热致畸变。

在一些体系中颗粒填充物与纤维增强体同时使用，在刚度和强度间可获得较好的价格-性能比，此外还可获得形状稳定性和表面光洁度。

7.4.1.3　其它添加剂

基体的性能可使用增韧剂、填充剂和弹性相来改变。增韧剂的分子量相对较小，用来增加聚合物的延性，提高可加工性。但它们往往降低了刚度和玻璃化温度 T_g，有时还增加韧性。总的说来，它们的作用与纤维增强相反，因此对增强体系不利。值得注意的是许多聚合物吸收水气到一定程度，就像有效的增韧剂一样，会降低刚度和 T_g，尤其是尼龙和聚碳酸酯。因此，在模压时这些聚合物必须保持干燥，避免因蒸汽而造成的空洞和表面光洁度下降。刚模压出来的零件是很脆的，但经过一段时间，吸收了大气中的水后，它们变得柔韧，因此有时模压物会被浸入热水中或用水蒸气处理来获得合适的韧性。

橡胶增韧被广泛应用于未增强的聚合物体系。分散良好的弹性粒子有助于提高韧性和延性，同时牺牲了刚度和 T_g，但在两者之间可找到平衡，且比单纯的增塑效果好。橡胶增韧的体系较稳定，而增塑剂则在长时间后会迁移或挥发而丧失。橡胶粒子在非晶态体系中会引发银纹或剪切带以及在半晶态塑料中加强"冷拉"作用。当粒子很小时（～1μm），同时又能与基体分子键合或接枝时弹性分散体最有效（即增韧较大但刚度和 T_g 下降较少）。应选择那些能溶于树脂熔体或单体（热塑性）或热固性体系中尚未反应的单体组分的弹性体，则能使之达到与基体分子化学地连接或接枝的目的。弹性体也需要能与基体分子反应和接枝的化学基团。在加工过程中，弹性相与基体分离，形成完全分散的与基体化学连接的弹性粒子。由于在弹性粒子中有非常细小的基体相析出，所以通常形貌非常复杂。
· p. 317 ·

在纤维增强体系中使用弹性分散体（Hill，1991；Bailey 和 Bader，1985）与纤维的作用相反：刚度和强度下降而韧性和延性则有效提高。但同时使用弹性体和纤维可获得所需的

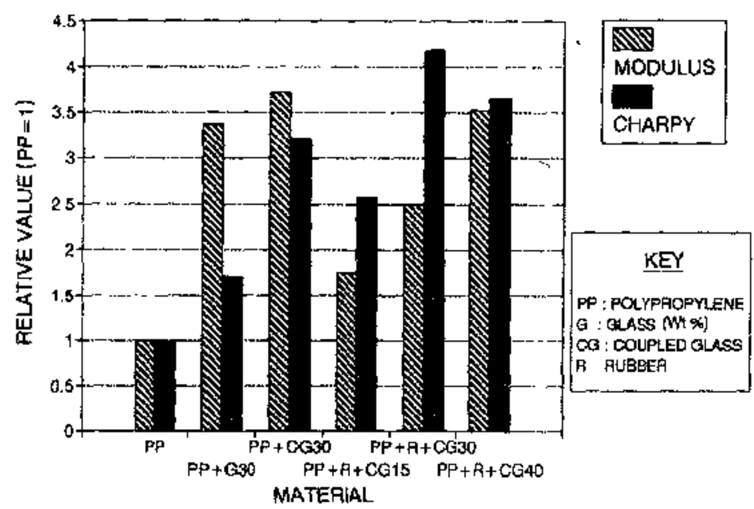


图 7.16　六种材料的杨氏模量和带缺口的摆锤冲击能比较，它们是聚丙烯（PP），及填充 15wt%、30wt% 和 40wt% 玻璃纤维（如 G30），加偶联剂（如 CG30）和橡胶添加剂的 PP。偶联剂有效地增加了刚度和韧性，而橡胶减小了刚度提高了韧性。所有数据均以基本聚合物的性能为标准（摘自 Hill，1991）

刚度、强度、韧性、延性和环境行为的组合，且效果比单单使用(少量)纤维好。图7-16中一系列增强的聚丙烯化合物的相对刚度和摆锤冲击性能显示了这一点。将基体聚合物(PP)和加30%玻璃(PP+G30)以及化学偶联处理的材料(PP+CG30)与加入20wt%橡胶、并分别含15wt%，30wt%和40wt%(5.4vol%，10.8vol%和14.4vol%)玻璃纤维的材料相比较，结果再次显示了良好界面结合的优势，以及加入橡胶后牺牲刚度而韧性提高了。将玻璃含量从30%提高到40%再加入橡胶后其刚度与含30%玻璃而没有橡胶的材料相似，但韧性稍好。

7.4.2 力学性能

短纤维增强塑料的力学性能受许多参数的作用影响，主要包括纤维的刚度及其强度、纤维体积分数、长径比和取向分布。当纤维含量低时，基体加入其它添加剂(如颗粒填充物、弹性分散体、增塑剂)后的性能也有一定的作用。界面的本质可决定增强效果及对环境的抗力，如在高温下以及化学侵蚀。

总的来说，加入短纤维后大大增加了刚度，显著提高了强度，延性却下降了，对韧性的影响更微妙一些，它受加载条件和测量方式的影响。短纤维体系显示出对冲击破坏较高的抗力，其测得的断裂韧性较高。通常对高温强度和刚度及对环境的抗力也因纤维而增强。商用增强体系的最终性能需综合考虑，在刚度和强度与韧性、可加工性和其它因素间寻找一平衡点。这使得根据不同组元可有几乎有无限多种可能性。表7-1为一些增强的热塑性材料的重要性能，详细讨论见以下各节。

表7-1 短纤维增强热塑性材料的典型性能。由于数据来源众多，故以0.20标准纤维体积分数为规范，这些值仅作参考，不能用于设计

聚合物	纤维	V_f	相对密度	E^a (GPa)	X_T^b (MPa)	夏比冲击 (kJ/m²)	HDT[c] (℃)	CTE[d] (10^{-5}/K)
聚丙烯	无	0	0.91	1.9	39	2.7	60	15
聚丙烯	玻璃	0.20	1.11	7.5	110	8.0	155	2.7
尼龙6.6	无	0	1.14	3.2	105	>25	100	8.5
尼龙6.6	玻璃	0.20	1.46	10	230	40	250	2.5
尼龙6.6	碳	0.20	1.28	20	250	10	255	1.9
聚碳酸酯	玻璃	0.20	1.45	9.0	135	40	160	2.3
聚甲撑氧	玻璃	0.20	1.58	9.0	140	9.0	165	3.5
聚苯撑硫	玻璃	0.20	1.65	11	155	20	263	2.7
聚苯撑硫	碳	0.20	1.45	17	185	20	263	1.1
聚醚醚酮	碳	0.20	1.45	16	215	—	310	—

[a]E：杨氏模量；[b]X_T：拉伸强度；[c]HDT：热变形温度；[d]CTE：线性热膨胀系数。

• p.318 •

7.4.2.1 刚度

纤维增强最直接的效果是提高刚度。刚度的上限可通过假设纤维单向排列及理想的界面结合而计算出。利用混和准则可估计沿纤维方向和横向的刚度。更接近实际的估算如7.3节中所述，即需考虑纤维长度和取向分布。界面"强度"难以量化，但可认为基体的剪切屈服强度即为它的上限。

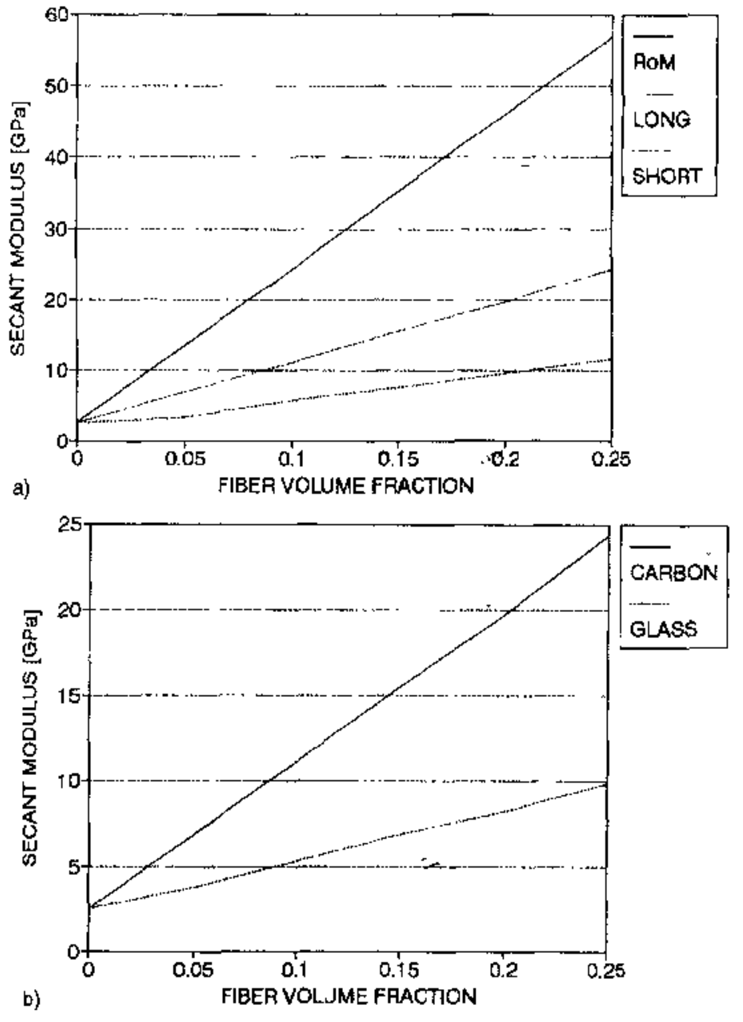


图 7-17 "长"和"短"的碳纤维增强尼龙 6.6 的刚度(0.1%割线模量)与混和准则计算值的比较如图 a 所示,表明纤维越长,增强效果越好。同样长径比的碳纤维与玻璃纤维增强的材料比较如 b 图,刚度更高的碳纤维增强效果更佳(数据摘自 Bowyer 和 Bader,1972a 和 b)

大多数未增强塑料的杨氏模量多在 2.5—3.5GPa 左右,因此基体的选择对复合材料的刚度影响不大。主要因素是纤维刚度、体积分数和长度、取向分布。图 7-17(a)显示出"短"的(~250μm)和"长"的(~750μm)非连续纤维增强尼龙 6.6 热塑性材料的刚度。采用混和准则估计的连续玻璃纤维增强也在图中表示。即使是"长"的非连续纤维也不及连续单向纤维的增强效果的一半。图 7-17(b)为同样长径比的"长"玻璃纤维增强材料与用碳纤维增强材料的比较,刚度更高的碳纤维增强作用更有效。

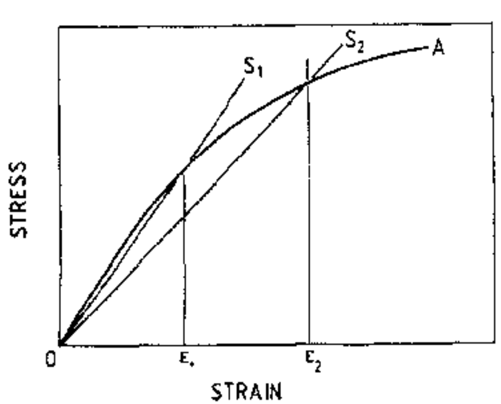


图 7-18 当应力-应变曲线(A)在整个长度均是非线性的时候,定义割线模量如图中所示。直线 OS_1 和 OS_2 分别是在任意应变 ε_1 和 ε_2 时的割线

如 7.3 节中指出的，纤维较短时 SFC 的应力-应变曲线是非线性的，因此在引用刚度值时应注意，随着应变增大，刚度下降。混和准则预测的是在零应变下的刚度，即零应变时的切线模量，而实际设计应用中采用的是 0.5％或 1.0％应变时的割线模量(图 7-18)。当温度升高时，刚度下降，非线性更明显。此外，在一些体系中粘弹性效应更显著，因此与时间有关的刚度是更合适的参数。

· p. 320 ·

7.4.2.2　延性

实质上所有聚合物体系在加入坚硬的填充物后，不管是颗粒还是纤维，均会引起拉伸延性的显著下降。大体积分数的坚硬填充物的存在阻止了基体中由剪切带和冷拉造成的流变，同时颗粒在基体中引起应力集中，使微裂纹更易萌发。流变被阻止后意味着裂纹将以更脆性的方式扩展。若纤维体积分数更高，刚度更大(如碳纤维)，则这种效果越明显，

纤维填充的延性基体的断口表明有较多的延性断裂，但所测得的拉伸延性(延伸率)依然很低。塑变似乎是被约束在断裂途径任一侧的很窄的区域内，因此整体是脆性的。

填充的体系中缺少延性对韧性、阻尼、抗拉强度都不利，详细讨论见以后各节。

7.4.2.3　强度

非连续纤维增强聚合物中加载路径总是要通过基体的，因此其强度必与增强了的基体有关，而不像连续纤维体系中主要考虑纤维分数。基体中由于加入了非连续纤维而强度提高，它们阻止了流变过程，从而提高了基体的屈服应力，并像障碍一样使得断裂途径在截面内沿一条长而又要避开纤维的途径发展。同时纤维又使内部应力升高，成为裂纹形核点，因此有两种相反的效应：一方面纤维阻碍流变，延长断裂途径，另一方面使基体变脆并引发裂纹。图 7-19 为玻璃纤维加入尼龙 6.6 热塑性塑料后刚度和强度不断上升，但又将

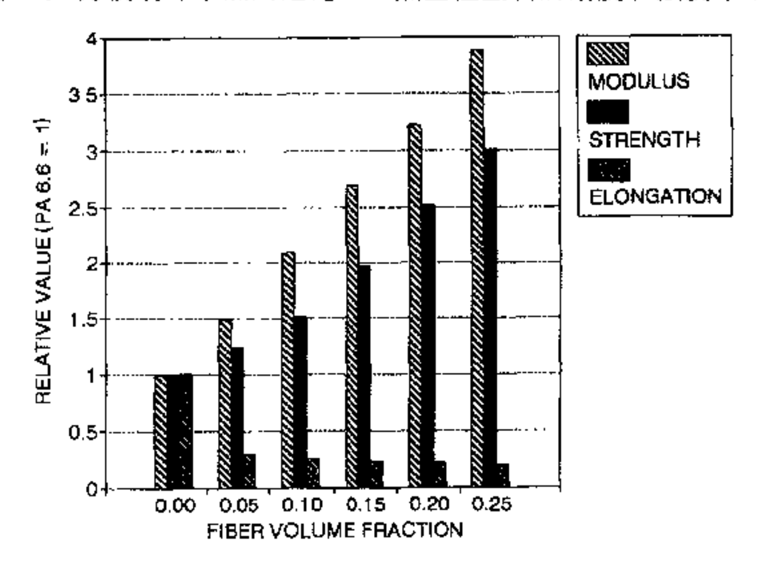


图 7-19　不同纤维含量的尼龙热塑性塑料力学性能的比较。当达到 0.25V_f 时，模量增大 1 倍，强度增大 3 倍，而延伸率仅为非增强材料的 1/4 不到(数据摘自 Bader 和 Bowyer，1972；Curtis 等，1972)

延性降低到非常低的水平(～2%)。为获得强度最大程度的升高,必须使纤维与基体结合良好,否则裂纹易在界面处形成,脆化作用更明显。Bader 和 Collins(1983)对结合良好和不好的玻璃纤维/尼龙-6 复合材料的实验证明了这一点。结合良好的材料使用的是有硅烷偶联剂的 E 玻璃纤维(S),另一类则没有使用硅烷(NS),如图 7-20 所示,效果是非常明显的,尤其是浸入水中再测试的材料(WET)。当界面结合较弱时,刚度、强度、延性和冲击性能均下降。

• p. 321 •

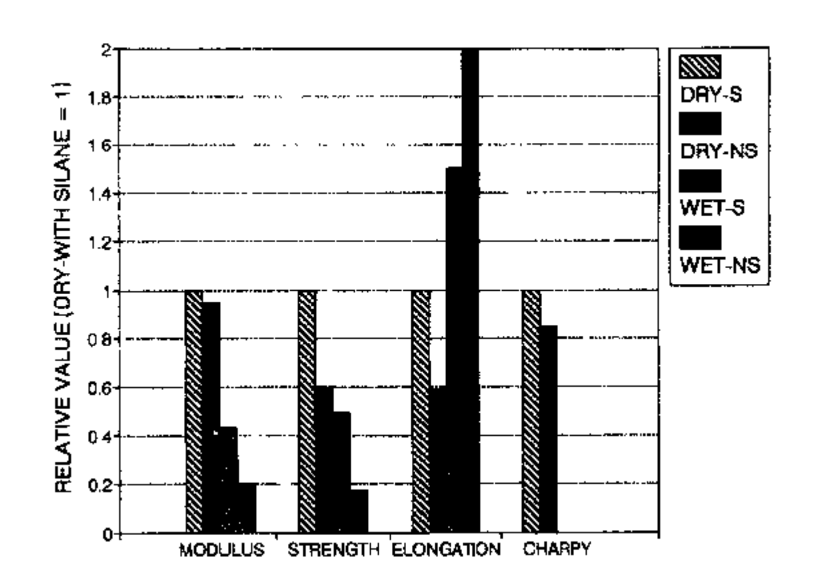


图 7-20　图表显示了使用硅烷作偶联剂后玻璃纤维增强尼龙的效果。如果不用硅烷,刚度、强度和冲击能均下降。当材料暴露在水中后性能均下降,尤其是没有硅烷的。只有延伸率在湿的、无硅烷的情况下更高(数据摘自 Bader 和 Collins,1983)

此外,当纤维更长时,强度升高,因为纤维加长使得应力-应变曲线非线性降低,从而使得应变升高时刚度下降减小。在这样的体系中断裂途径更曲折,由纤维端部造成应力集中相对较少。所有这些效果综合起来提高强度和韧性,但延性仍较低。

• p. 322 •

7.4.2.4　韧性

模压塑料的韧性常用冲击实验来测量,而不像其它工程材料那样采用一些更硬的断裂方式。纤维增强的效果是非常复杂的,甚至是相互矛盾的。当纤维加入基体后,一个参数,如摆锤冲击能提高了,但另一个,如断裂能(G_c)却下降了。高应变速率和低应变速率情况相差很大。Bailey 和 Bader(1985)观察到橡胶增韧的玻璃纤维增强尼龙在高应变速率下韧性更好。这主要是断裂模式发生了变化。在低应变速率下纤维被"干净"地拔出,而高应变速率下,拔出纤维表面上有一层基体,纤维从基体中撕裂出来提供了额外的能量。Hill(1991)在聚丙烯中发现了同样的效应。Spohr 等(1990)发现在高应变速率下,纤维越长增韧效果越好。因此需区分断裂开始时的应力或能量阈值(即在此值以下无裂纹生成)、断裂扩展所需能量及分离的总能量。纤维增强提高了刚度和拉伸强度,并导致材料中最大应变

能 $\sigma^2/(2E)$的升高，这使得断裂应力提高，断裂开始时的临界能量阈值也升高，并提高摆锤冲击能。通过提高 E，从而提高断裂韧性 K_c。同时纤维通过阻止流变过程和内部缺口效应，使得低应变下裂纹就开始形成，最终减小延性。由延性较好的基体(如聚酰胺)组成的体系中，纤维增强对提高断裂开始时的应力和能量阈值的作用不大，但可大大提高断裂扩展时所需的能量，因为纤维拉出时需消耗能量。在脆性基体体系中，也是在断裂开始时无明显改善，但在断裂扩展耗能上则有显著改善。

纤维在加入基体后，在断裂过程中引入了附加的能量吸收方式，使得情况更为复杂，其中包括由于避开纤维而造成的断裂途径延长，纤维-基体界面脱粘和纤维拔出。这些过程可提高断裂过程中的能量吸收，但一般不升高断裂开始时所需的应力或能量。当界面结合良好时，在低纤维分数体系中由于纤维的内部缺口效应，冲击能和断裂韧性下降。而在高纤维体积分数体系中由于强度和刚度的提高，附加的能量吸收方式得以实现，因此这些性能均得以提高。图 7-21 为分别使用"长"和"短"的非连续纤维及玻璃珠(直径 30μm 的球体)增强的尼龙 6.6 热塑性材料的摆锤缺口冲击能比较。在低体积分数下，玻璃珠(未加偶联剂)和短玻璃纤维使得冲击能下降，当体积分数升高后，冲击性能上升，而玻璃珠增强的仍很低，长的纤维尤其有效(另参见 Bailey 等，1987)。因此可以总结为当加入纤维后使附加的能量吸收过程起作用，但加入球的主要效应是造成内部缺口。Carling 和 Williams (1990)比较了分别含有短的和长的纤维的尼龙，发现干的时候断裂韧性无明显差别，但在湿的环境中含长的纤维的材料性能好些。这表明在潮湿中拔出功减小使短纤维的增强效果下降。采用低应变速率的断裂力学测试方法(LEFM)测出的韧性与采用高应变速率的(摆锤冲击)不相符，如图 7-22 和 7-23 所示，还同时指出加入橡胶添加剂的玻璃纤维/聚丙烯体系可使性能平衡。

· p. 323 ·

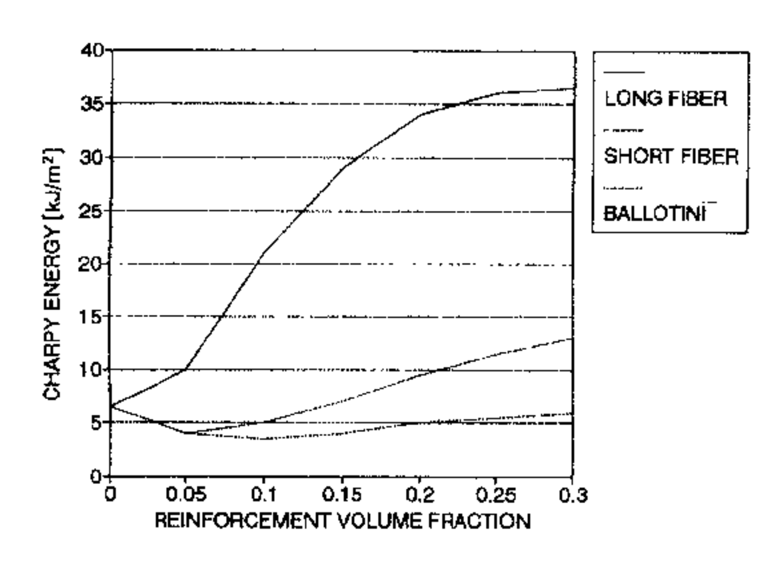


图 7-21　分别含有玻璃珠(直径 30μm 的球体)、"短"玻纤(<250μm)和"长"玻纤(>500μm)的增强尼龙摆锤冲击能。长径比越大，对冲击能的增强效果越好(Bader 和 Bowyer，1972，未发表的数据)

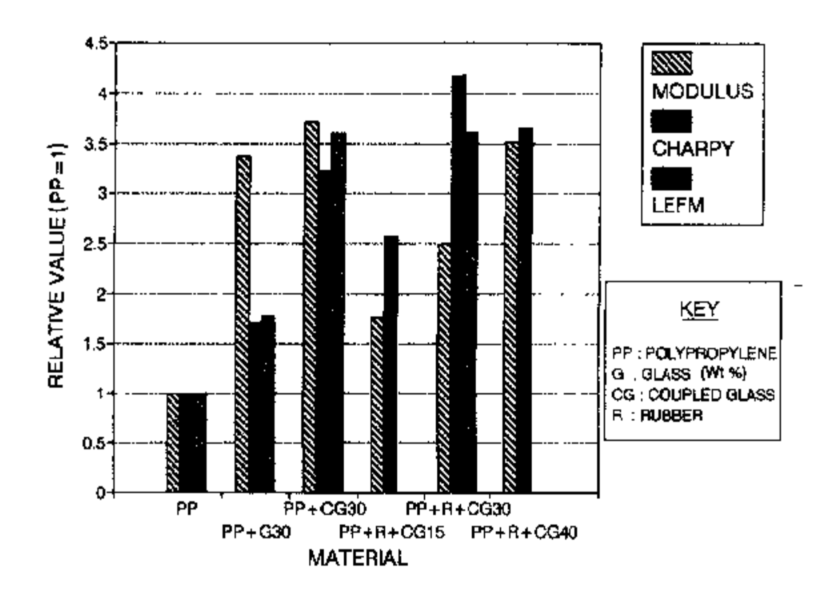


图 7-22 与图 7-16 中条件一致的材料的刚度和断裂行为比较，摆锤冲击能与采用紧凑拉伸试样测得的 G_c 的比较。同时加入玻璃纤维和橡胶提高相对韧性

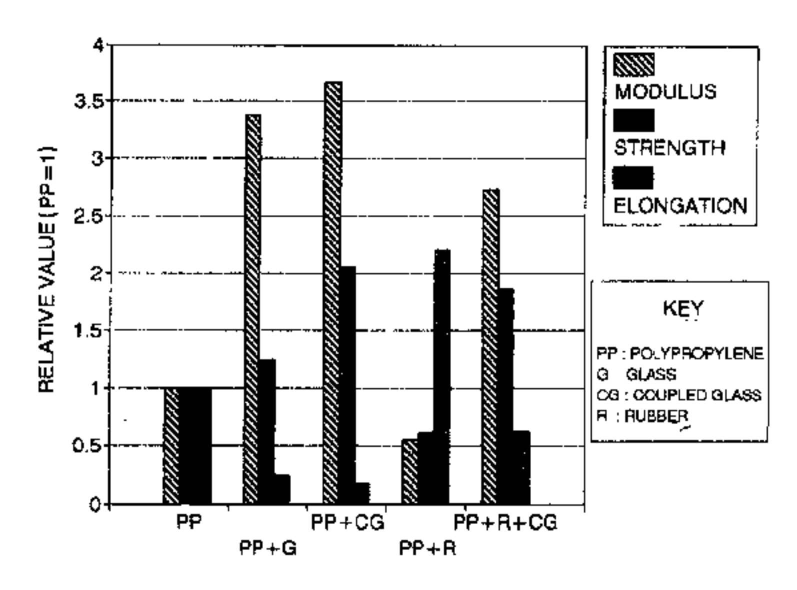


图 7-23 与图 7-16 和 7-22 范围相同的材料的刚度、强度和延伸率比较

7.4.2.5 其它力学性能

纤维增强同时提高了大多数热塑性体系的疲劳和蠕变性能。在疲劳中有许多相互作用的影响因素，一方面由于刚度的提高和微屈服过程受到阻碍使得疲劳强度升高，但也容易引起高的疲劳裂纹扩展速率，主要的破坏方式是平行于基体中纤维的方向或当纤维垂直于拉伸轴时界面区开裂，以及加载方向上纤维端部逐渐脱粘。这些现象均会逐渐降低刚度(Hitchen，1991)，并最终在严重破坏的截面上断裂。当疲劳应变振幅和加载频率较高时，内部将产生大量的热量并引起局部熔化和热失效(Crawford 和 Benham，1974)。总体行为对纤维形貌和聚合物形貌均十分敏感，尤其是半结晶体系(见 Karger-Kocsis 和 Friedrich，1988；Karger-Kocsis，1990)。

加入纤维后，尤其当它们结合良好时，热变形温度(HDT)明显升高，这提高了材料可使用的最高温度及蠕变性能。由于热膨胀系数减小，因此形状稳定性大大提高，同时也减小了在模具中的收缩，这使得制备精密尺寸构件变得简单。在许多情况下，尺寸稳定性也是选择纤维增强体系的重要参考。由于纤维取向分布造成各向异性及收缩应力的差异而引出的问题仍值得注意。

· p. 324 ·

7.5 制备工艺

7.5.1 绪论

从 7.2 节可清楚地知道，许多材料都属于短纤维增强塑料，主要的区别在于基体是热固性还是热塑性，中间原料是粒料状还是片料，增强体是短的单丝(<10mm)还是长的短切玻纤束(10—75mm)。必须认识到，短纤维不可能像连续纤维增强那样有效，而且为保持材料足够的流动性而降低纤维体积分数，从而使得增强的程度受到限制。因此，应用 SFC 主要考虑的是加工的容易及价格的低廉，而不是更高的力学性能。经济因素也影响了基体和增强体的选择，短纤维增强塑料市场主要是 E 玻璃纤维增强的低价商品塑料。需指出的是，如果的确需要高性能的材料，则采用连续纤维，如碳或芳纶纤维增强高性能的基体在价格上更为合算。然而许多情况下为了获得可模压的形状复杂的零件，而选择高性能纤维(主要是碳纤维)增强工程热塑性材料。这些高性能复合材料的价格比商品级的高出许多，因此使用数量较少(但正在增长)。

· p. 325 ·

7.5.2 流变条件

对工艺过程最基本的考虑是流体在进入不同复杂程度的模具后成形，最重要的是聚合物的流动性及其中悬浮的增强体，还需注意聚合物是热固性的还是热塑性的，以及材料在成形前的状态或形态。

热塑性材料在室温下总是固态的，它们必须加热到熔点或软化温度以上才能使其流入模具。所需的压力与组合物的粘度、模具的复杂性有关，还要有足够的时间使之注入模具。

而热固性材料在室温和最终成形前可能是固态、液态或者是糊状，加热后它们的粘度下降至很小值，使之可能流变成形。但加热也会引起固化反应，使之粘度上升，当流变结束时，开始凝结。加热温度越高，开始时的粘度越低，但固化速度也越快，这使得流体完全注入模具的时间显得不够。因此对热固性材料要建立一个温度和压力的周期性程序，使之有足够的生产时间，又有较经济的生产率。此外，还需考虑可导致内部热量聚集的反应温升及热固反应产生的挥发物的排放。

熔化的聚合物的粘度受其分子量(MW)和分子之间的相互作用影响。一般来说，热塑性材料的分子量比未反应的热固性材料组元的大得多，因此前者的粘度也大。从某种程度上说，粘度可受分子量的分布的控制，只要有少量的分子量低的聚合物就可大大减小粘度。增塑剂也可获得相似的效果。升高温度也能使粘度降低，但会引起热或氧化降解，因

此在实际应用中受到限制。

· p. 326 ·

在聚合物中加入固体填充物会增加粘度，而填充物长径比越大，粘度也越大，因此纤维引起的效应最大。当体积分数超过30%后，由于纤维间的相互作用，粘度升高得更快。因此纤维含量的上限为40%。而颗粒填充物则可加入更多。

聚合物熔体是假塑性体，即当切变率提高，它们的表观粘度下降。这是因为高切变率下分子的排列引起的。这一影响是很大的。聚合物熔体可模拟成指数关系的流体，其指数约为0.5，也就是说，粘度的下降与切变率的平方有一定的关系。因此在低切变率下测量的粘度(如熔体流动指数)可引起误导。在一给定的切变率下加入纤维会引起粘度上升，而在高切变率下，加入纤维可提高其假塑性，使之与未填充时的材料一样容易流动。这一切变率可应用于注射成型和反应注射成型，但不适于模压和热成型过程。

流动过程的另一结果是控制分子和悬浮纤维的取向。一般情况下，会聚层流，即流体从宽的截面流向窄的截面，可使得纤维平行于流向分布，而发散层流则使纤维垂直于流向分布。发散层流一般发生在模具浇口，流体从窄的浇道中经过浇口进入宽的模腔，在高的切变率下，取向程度更明显。由于与模壁的相互作用，注入模具是个很复杂的过程，由于热传导条件(见下述)，大多实用的模具都是薄片状截面，模壁表面的摩擦可改变流动的形式，并由此形成层状取向分布。接近表面的纤维和聚合物分子均与模料注入方向平行，而在中心，则垂直于此方向，如图7-24所示。因此，模料形成具有某些交叉叠层板的效果。

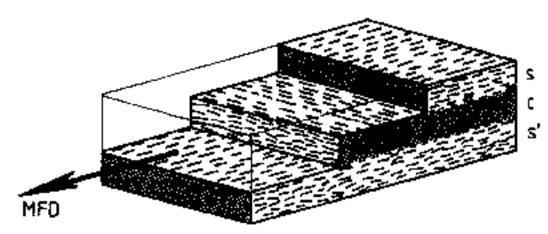


图7-24　在注射成型中典型的表面和芯部纤维的取向。在模壁附近的纤维排列平行于模料注入方向(MFD)，而芯部的纤维则垂直于该方向，芯部和表面层的厚度受注射成型的模具设计影响

模压件的性能受纤维取向分布的影响很大，平行于纤维的方向上刚度和强度更高，热膨胀系数更低，反之亦然。纤维的择优取向则会引起在模具中的不均匀收缩，并影响它的最终形状。在典型的模压件中不同取向的层间会造成热应力，表面和芯部的任何不对称均会造成卷曲和扭曲，因此控制纤维取向是十分重要的。这主要靠模具，尤其是浇道的设计来实现。工艺温度及决定局部切变率的注射速率也是重要的。注射过程可用有限元法模拟，模具设计者可获得一些商用的成套设计。

· p. 327 ·

流动过程的另一重要方面是在表面形成“焊缝”或“接缝”(Cloud 和 McDowell, 1976)。熔体流的分离及再会合就会形成上述现象。在模压过程中的任何形核物，如空洞均会引起流体变化，如图7-25所示。在

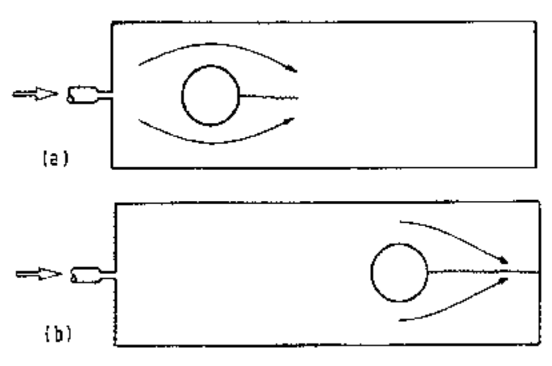


图7-25　模压时形核物将成为流体下游的阻碍物，使得聚合物流体分裂形成“焊缝”或“接缝”，纤维将不会连接这些缝，因此是十分薄弱的。当形核物远离浇口时，影响更显著[如图(b)]

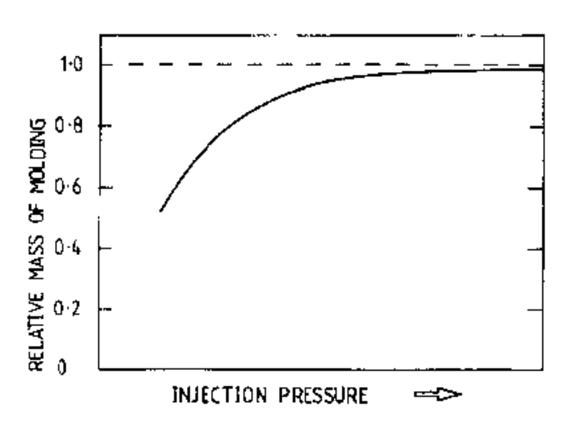


图 7-26 模压的量与注射压力有关。高压使得更多的材料进入模具并使得聚合物压缩，这可与正常的凝结和冷却至室温时的收缩相抵销。高压可保证模压料的尺寸更接近模腔

大多数模压过程中，熔体流是层状的，当流体再会合时，核心下游的流体是没有涡流的，纤维倾向于平行流动方向，从而形成线状的薄弱处。如果核心在模具的末端，则情况更严重。实际上这些焊缝是无法避免的，如使它们不在关键部位出现就可减小其危害性。采用 Allan 和 Bevis(1987,1990)的多重实时供料技术可消除焊缝。这是在传统的注射成型基础上加以改进。当完成传统的注射过程后一对(或几对)往复运动的活塞搅碎了焊缝，并使得纤维分布更随机。

最后还应考虑压力。大多数聚合物熔体可大量压缩，如果在注入模腔时使用了非常高的压力，则聚合物被压缩，并补偿由于固化和冷却造成的收缩。热塑性注射成型中采用此方法可使模压件降低表观收缩，达到额定的模压尺寸，如图 7-26 所示，不同聚合物可压缩的程度不同，一般无定形材料比半晶态聚合物更易压缩。最佳模压压力在 1 5kbar 左右。

• p. 328 •

7.5.3 热力条件

热塑性材料的加工在熔化-凝结循环中完成。它们必须被加热至熔点以上塑化，然后成形，最终受限定地按所需的形状冷至玻璃化温度[1](T_g)。加热和冷却过程均是十分关键的。

聚合物的热导性较差，且熔体粘度大，对流在热传递中不起作用，因此在熔化或塑化阶段热量必须传到材料内部。在混和和注射成型阶段则需加入机械搅拌来完成。大多数挤出机和注射成型机中的螺杆泵是最有效的塑化系统。粒状原料进入加热的容腔中，通过传导而被加热，同时通过螺杆来混和。由于不断有新的材料接触热容腔，因此加热速度很快，且整个材料的温度很均匀。容腔可保持在比通常静态热传导更高一点的温度下而不会造成聚合物损伤。在螺杆泵中有很高的切变率，因此通过混和过程中的机械功使聚合物多了一条加热的途径。在大的混和挤出机中热量的输入都是通过这个方法，但在纤维填充的体系中如此高切变率会引起纤维磨损(及螺杆和模具磨损)。螺杆泵的输出量与它的大小、容腔的温度、螺杆转速和切变率有关，而最后一个参数与螺杆的设计和操作背压力有关(Franzen 等，1989；Bailey 等，1987)。

下一步是将原料注射入冷的模具中，并在其中冷却直至尺寸足够稳定后移走。散热过程完全靠模壁完成。由于聚合物的热导性较差，而冷却后的聚合物收缩使得它与模壁的热传导不佳。因此这是一个十分缓慢的过程，而且是控制整个注射成型生产率的关键步骤。尽管模具可水冷，但为了保持一定的光洁度，仍需维持一定的温度。唯一实际的控制方法

1)半晶态聚合物必须冷却至晶体熔点，而无定形材料需冷却至 T_g 以下。

是保证构件截面较薄。

在其它的一些模塑工艺中也可采用相似的策略，必须指出的是热成型片材由于较薄，可在热辐射炉中快速地加热。

· p. 329 ·

模塑热固性材料时条件有所不同。聚合物必须加热塑化，在流变过程结束前不能凝胶，然后在热模具中固化。当固化完成后保持在热的状态中被顶出。但应注意反应引起的温升可引起过热，这将限制模具最高温度和加工时间。

7.5.4 注射成型热塑性复合材料

工艺过程的两个不同的阶段将分别予以考虑。首先是将聚合物和纤维混和加工成颗粒状中间原料，再进行注射成型。

7.5.4.1 挤压混和

聚合物在单螺杆或双螺杆挤出机中塑化并与纤维混和，混合物通过似管状模具挤出成面条状，空冷或水冷后切成直径为 2—3mm，长为 3—6mm 的小颗粒料。基本加工过程有几种不同方式：

（Ⅰ）聚合物颗粒与短切纤维束以合适的比例干混，再送入挤出机的料斗。混合物熔化再混和，也可能通过一减压区，用真空将挥发物去掉，塑化的原料再次压缩挤出模具。

（Ⅱ）聚合物颗粒先加入料斗，塑化后在减压区内再加入短切纤维束，或更常见的是连续粗纱，它们是由螺杆带入并通过混和区。在进入模具前可能还有一个减压区。

在过程（Ⅰ）中纤维在与聚合物颗粒干混前已切成 5—10mm 长，干混物通过螺杆带入热容腔并开始熔化。开始时仅在靠近容腔的区域形成一非常薄的熔体薄膜，并在此有很高的切变率，使得纤维断裂，纤维长度极少有大于 0.5mm 的。在接下去的挤出机和模具中纤维进一步断裂，最后颗粒中纤维平均长度为 0.2—0.4mm。

在过程（Ⅱ）中纤维是直接加入已塑化的聚合物中，断裂的程度不是那样严重，但也很大，甚至使用连续粗纱时最终纤维长度很少有超过 0.8mm 的。在挤出条件不很恶劣的情况下可减少摩擦，但会严重减少产量，减少纤维分散性，并不为商业化所接受。

· p. 330 ·

许多其它工艺也曾被提出过，如 Bader 和 Baily(1973)和 ICI 公司英国专利(1985a，b)提出将连续粗纱埋入液态聚合物制成排布连续纤维的细棒，然后切成 5—10mm 长的粒料，而纤维也保持在此长度(Gore 等，1986)。两种粒状模料的本质区别如图 7-27 所示。也可用不同的工艺如聚合物熔体、聚合物溶液和十字头模具来制备这一产品。现在使用的技术是采用不同的拉拔工艺。连续纤维束通过含有聚合物粉末的流态化床，拉过一渐变的模具，使得聚合物熔化并浸渍入粗纱中。这些工艺为注射成

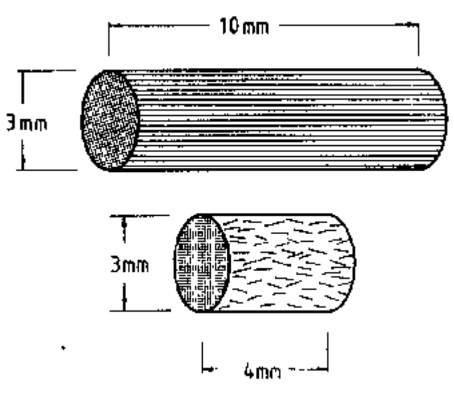


图 7-27 图为“长”和“短”纤维的粒料。上图的粒料是通过埋入连续纤维粗纱然后切成 10mm 长而制得的，在 10mm 长度中纤维是连续的。下图为挤压混合的粒料，纤维已破碎成亚毫米级的碎片

型提供了“长纤维”原料。摩擦将发生在注射成型阶段，但并不需要在如混和挤出机中那样的高切变率下完成，因此可能在最终模压零件中保留较长的纤维(Bailey 等，1987；Bailey 和 Kraft，1987)。与传统的体系相比，纤维束的分散性差一些，因此提高力学性能的优点常被较差的表面光洁度抵消。

7.5.4.2 注射成型

热塑性材料注射成型工艺的基本原理是将材料塑化，用高压将其注入冷的模具，并冷却至稳定再顶出，如此循环。注射成型机相当复杂，并已设计成高生产效率的连续自动运行。机器与工具需较大的投资，但使用劳动力却较经济，因此适合于长期制备相同零件。其最大的优点在于高的生产效率，而且非常复杂的零件可在简单的自动操作中完成。更进一步的优点是与板状金属模压相比，可用简单的注射成型件代替复杂的零件组合。此工艺应用于短纤维复合材料的缺点是 SFC 强度和刚度比连续纤维复合材料低，且难以通过控制材料在模压过程中的流动而控制纤维取向。Folks 和 Kells(1985)讨论了此方法制造纤维增强热塑性塑料。

· p. 331 ·

大多数现代注射成型机采用和挤出机上相似的螺杆来完成塑化。典型的机器结构如图 7-28 所示。混合物颗粒由料斗进入螺杆，并随之旋转进入热容腔，受容腔壁的热传导而熔化，并由螺杆混和。塑化的原料向前传输通过压缩和计量段，进入喷嘴。此时喷嘴上的阀门关闭着。从而在原料中产生一背压力，使得螺杆与主轴上受控制的液压力相对抗，直到在喷嘴区积累了足够的原料。这时螺杆停止旋转，底架向前移动使得喷嘴进入原先由一液压或机械连锁关闭的模具中，喷嘴阀打开，主顶杆推动(不旋转)螺旋杆将原料挤入模

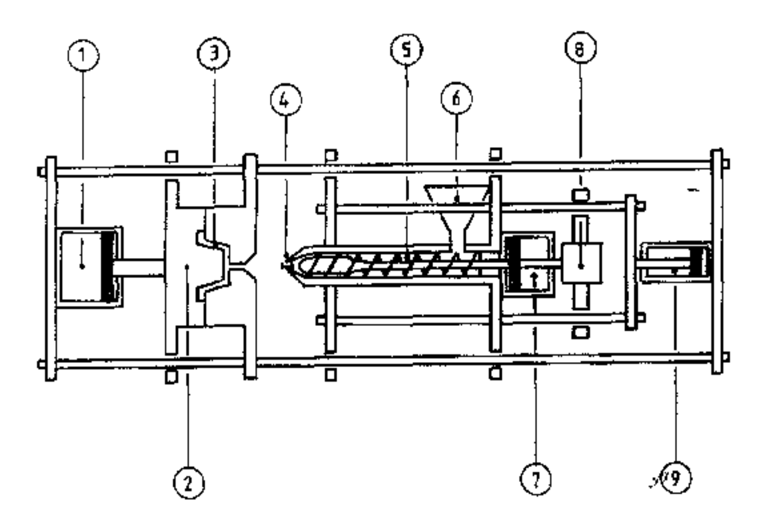


图 7-28 注射成型机结构图示。液压顶杆①开关模具②，③为模腔。原料从料斗⑥装入，随着螺杆⑤的旋转而前进，并塑化，但被喷嘴阀门④挡住，使得螺旋杆产生背压力与顶杆⑦的压力相抵抗。当有足够的原料塑化，底架由顶杆⑨推进，使喷嘴进入模具。喷嘴阀门打开，顶杆⑦推动塑化料进入模具，当塑化料在浇口内凝固后，即将喷嘴移开模具，液压马达⑧驱动螺杆塑化下一批原料。模具被打开，零件弹出，工艺过程再重复进行

腔，在模腔中积聚了一定的压力(典型的为1000—2000bar，100—200MPa)并保持到原料在浇口内凝结。这使得当压力卸去后原料不会从模具中流出。这时底架可撤回，开始下一个塑化过程。同时原料在模具中继续冷却直到 T_g 才打开模具。零件被从中弹出，模具被关闭，准备下一次注射过程。

如果要使生产持续下去，这一复杂过程必须精确控制。在老式的机器中是通过在热容腔、喷嘴和模具上的温控器和控制开始动作的定时器来实现，而注射和背压力的设定均由尝试法完成。当稳定状态建立后，持续生产是可能的，但原料和环境条件稍有变化就会引起问题。现代机器(如 Menges 和 Lutterbeck，1979)则安装了互动控制系统：传感器测试系统监测关键部位的温度和压力，专家系统监控着组分的重量并调整工艺参数。

• p. 332 •

7.5.4.3 工艺控制

由于设备投资较高，因此生产效率就要发挥到最大。零件在弹出前的冷却时间是控制的关键。构件设计是实际意义上唯一的控制因素。理想状态下的截面应是薄的，且厚度均匀。尽管厚截面可通过延长时间来对付，但超过6—10mm厚的截面应尽量避免。此外，厚截面易在中心部位产生空洞，这是由原料冷却和固化时的收缩造成的。这一问题在纤维填充体系中更为突出。尽管热收缩比未填充的材料低，但收缩是不均匀的，且垂直于纤维分布方向，即厚度方向上收缩更大。此外，纤维-基体界面成为大的空洞开始的薄弱处。然而在许多情况下仅限于芯部的空洞并不是非常有害的，而在所谓的结构泡沫材料中会有控制地产生一些芯部空洞。

由于冷却时间是控制循环时间的关键参数，因此没有必要增大螺杆的塑化能力。在螺杆运动中纤维会被粉碎，但采用适当的切变率和低的背压力就可减小粉碎程度。当然这对那些纤维已在混和过程中就已粉碎的情况不起作用，但在加工如上述7.4.4.1节中所提到的含较长纤维原料时却是关键的。适当的注射速率和较大的浇口尺寸均可减小纤维粉碎。不过限制纤维粉碎的措施均会延长加工程序时间，并使得采用高切变率来发挥原料的假塑性性能也受到限制。

不容置疑的是，注射成型纤维增强材料的最重要方面是控制纤维取向分布。原理在7.3.5节中已阐述，但还有一些需指明。在薄片状截面中表面和芯部分布是正规的。在表面附近的纤维平行于模料注入方向，而芯部的则垂直于此方向。在复杂的零件中材料的液流将被类似核心的物体分开，然后在下游重新会合，形成焊缝或接缝表面。最好的情况是它们仅在表面形成组织的不同，最坏的情况是形成薄弱环节。纤维取向分布受模具设计和浇口排列的控制。设计越来越多地是采用计算机模拟熔体流，使用的是有限元为基础的复杂软件。相比过去那种尝试法，还要在修改模具上花费大量的钱，现在的方法进步了许多。必须指出的是，熔体流动的形式还受到熔体的粘度和注射速率影响，因此在工艺设计过程中还要考虑模具设计和机器工艺参数，这对以后应用有互动控制系统的机器是十分重要的。

• p. 333 •

对模压纤维增强塑料需特别考虑喷射现象，即在浇口处熔化的混合物形成一细小强烈的束流。这一束流喷射穿过截面，撞在远端表面上，使得截面的填充方式变得无法控制，

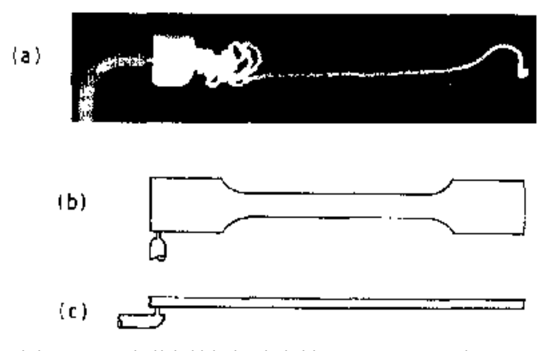


图 7-29 这些图描述了喷射问题。图(a)为故意未注射完全的顶端浇口的测试模具。原料喷射至模腔的端部然后开始不规则地注入，图(b)和(c)为侧边或底部浇口，这些设计均可消除喷射问题。喷射流很快遇上对面的模壁而中止。在这方面底部浇口最有效

材料形成蚯蚓般的褶皱，不规则排列。这是不希望发生的。这问题与"模膨胀"效应有关。当熔化的聚合物液流从窄的模具孔中出来，由于弹性松弛效应膨胀起来，因此液流的直径就比模口大。理想情况下注射模具有的浇口直径应能使这膨胀的液流立刻接触到模壁(图 7-29)。如果模口膨胀不够，就会形成喷射。纤维填充聚合物比未填充材料的模口膨胀量小，易形成喷射问题。解决方法是采用一定的浇口位置，使喷射能马上碰到模壁而停止。

7.5.5 注射成型热固性复合材料

注射成型热固性聚合物和复合材料是最近才被应用的。原先认为这些材料只能采用模压法成型。基本原理和机器与用于热塑性材料的相似，但有一些重要的修改。热固性材料必须注入热的模具才能固化，在固化温度下零件就被弹出了。因此，固化时间代替冷却时间成为需考虑的因素。塑化过程更为关键。原料必须加热使之粘度下降至能有效地注射，但又不能使之在机器的螺杆部分过早地凝胶。另一不同处在于原料形式，纤维增强热塑性材料的原料一般为充分混和的固体颗粒，而热固性材料的原料可以是糊状树脂混合物和较长的纤维束(25mm)。下面讨论这些因素对模塑过程的影响。

有些热固性混合物，如那些以酚醛树脂为基的，常以固态可自由流动的颗粒形式提供，并可通过重力料斗送入螺杆塑化器。然而更通常的情况下材料是团块状或块状模型料(DMC，BMC)，其中含有糊状的树脂、纤维和填充物的混合物。这就必须通过填料盒或二级螺杆将这些材料送入机器。

• p. 334 •

当混合物进入螺杆后将通过热容腔，然后像热塑性材料一样被注射，但仍有一些不同之处。首先当原料还在螺杆中时，加热应适中，防止过早凝胶，为此常使用热油或蒸汽加热容腔。其次由于温度受到限制及大量的填充物和纤维，使得塑化了的材料比热塑性的更粘稠，因此需大马力的驱动装置。模具的温度比容腔高，原料被注入后就被加热到其固化温度以上。若截面较厚，则需花较长的时间。最后原料应以其固化温度停留在模具中直至完全固化。在较高的注射速率下，原料通过一定的浇口，并在绝热条件下加热，使之从热容腔温度上升到固化温度，可以大大地缩短工艺时间，尤其对厚截面有效，但会引起纤维进一步断裂。另两个条件则来自于固化过程本身。固化时的反应温升可引起难以控制的过热。当截面不太厚时，这一现象并不要紧，反而会加速整个工艺。另一问题是挥发物，这是因为热固反应是缩聚反应。如有挥发物则必须要有装置将它去掉，甚至有时候在固化未完成时就将模具打开一条缝一秒钟左右，使得挥发物散去。

总之，成型热固性材料为基的复合材料需高水平的控制，树脂的固化时间是控制整个工艺速度的结点。由于零件不需冷却后再弹出，因此与热塑性材料相比，制备厚截面零件

更为经济。

7.5.6 模压工艺

这一方法被广泛用于成型热固性塑料基短纤维复合材料，它的工艺原理很简单：混合物原料在一对相配的模具的模腔内压成型。压力使得原料填充模具而热量使得热固性塑料交联和固化，生产效率受热模具向冷原料的热传导速率及树脂完全固化时间控制。如同其它热固性加工工艺一样，也要考虑固化反应温升和挥发性凝结物。

· p. 335 ·

三类复合材料适合于模压成型：颗粒状纤维填充热固性塑料（如酚醛树脂基的）、块状模塑料（BMC）和片状模塑料（SMC）。后者还可用连续纤维增强。

颗粒状热固性材料的原料是由研磨预聚合物而成的粗糙干粉，而预聚合物是热固性树脂熔化混和了纤维（和其充填充物），通常将这些材料预压成 100g 左右的圆片，然后干燥去掉水分，经称量后放在打开的热模具中。模具合上后施加压力，当原料熔化后填充模腔，然后固化。固化完成后，打开模具，弹出零件。加工时间约 5—10min，零件可达 200-400g 重。该工艺适合于较小的零件（<1kg）及相对较短的运行（日产几千左右）。若运行较长，则注射成型更合适。预称量原料及压力可控制尺寸。模具被设计成在固化过程中可保持压力。（相反的设计是模具闭合到一定的程度，使得过量的料可渗出。）设计模具时留有一定的空隙，可使挥发性物质逸出。

· p. 335 ·

在模具闭合和加压之间应停留一段时间，使原料软化，然后压力使得原料进入模腔的每一个角落。根据模压件的复杂程度选择有足够流动能力的材料，这受到原料的预聚合反应、其配方和总的填充物含量控制。越先进的聚合物固化越快，挥发物越少，但流动性越差，因此需要采用这样一个体系：在既能较快地固化，又留有足够的加工时间（即在低的粘度下在凝胶前完成流动过程），两者之间建立可行的折衷方案。

当使用 BMC 和 SMC 时也采用相似的条件。这是建立在不饱和聚酯和乙烯基酯树脂的基础上的，它们在未固化前是液态的。块状（或片状）材料经预先称重，像以前一样放入热模具中，然后加压填充模腔固化。通常不需要像对酚醛类材料那样用高压力，因此可生产更大的零件。一般固化时间约 5—20min。对 SMC 来说应适当地剪裁原料，使得模具投影面积的 50%被覆盖，这使得流体填充模具效果最佳，并有一定的表面光洁度。SMC 常用来制造用于汽车的面板，表面光洁度是基本的要求之一。

7.5.7 热成型

该工艺适合于热塑性复合材料，原料通常是片状的，也有使用预塑化的“条状”物。

片材加工的原料是由短纤维填充热塑性混合物冲压而成，或者是将热塑性薄板（膜）和随机排布的纤维片共同轧制或压延而成。（连续织物也是这样加工的。）最终产品是片材，约 5mm 厚，是含 30%纤维的热塑性树脂。在最后的成型工艺中从原料片上切下大小合适的坯料，通过辐射加热的管式炉塑化，软化的片材放在冷模具中压制（慢）或冲压成型（快）。软化的料在压力下流入模腔，迅速冷却并从模具中取走。工艺的关键在于聚合物冷却至流动温度之前要保证它能填满模腔，这与料的重量、模具的面积及温度有关，需要时

可使工具保持温热(稍低于T_g)使聚合物流动,同时也将延长加工时间。典型的加工循环时间为30s,比SMC/BMC或注射成型均快得多,也可制得较精密的构件,如加强肋等。该工艺的主要缺点是材料最大的纤维含量很低,限制了产品的刚度和强度,从这方面来看,热成型产品不如热固性产品。

· p. 336 ·

该工艺其它形式中原料可通过注射成型或挤压成坯件,甚至粗糙成型("条状")来获得,然后重新加热,在冷模具中压制。有时把挤压的条状料直接进入冷模具,不需要再加热。与注射成型相比该工艺设备投资少,但产品的精度不够高。由于它的限制性,因此未被广泛应用。

7.5.8 反应注射成型(RIM)

这可以认为是热固性材料注射成型的一个特殊情况。基本过程是利用快速固化热固性体系,将两种反应物混和,充分固化,通常只需几分钟而不需加热。最初的配方均是以聚氨酯为基的,两相分别是具有双重功能的多元醇和二异氰酸酯。其它配方也可用来固化成坚硬或柔软的固体,甚至是坚硬或柔软的泡沫,而其中使用气体冷凝物作为发泡剂。在复合材料体系中,将短纤维悬浮在一种或两种反应组分中来达到增强反应注射成型(RRIM)。增强体(短纤维或连续纤维预制件)也可放在模具中再注入反应组元,浸渍预制件构件,最后制得复合材料。这被称为结构反应注射成型(SRIM)。这一概念现已被用在其它类型的热固性塑料中,包括不饱和聚酯衍生物和以阴离子聚合的己内酰胺为基的聚酰胺体系(Nyrim)。

在聚氨酯的加工过程中,两种组分均是低粘度的液体,它们从储罐中被泵送到高压罐中,经精确称量后,每种组元通过送料口的中间涡轮混和腔被高速高压地注入模腔。这一安排保证流体在进入模腔时,而不是进入之前,充分混和。固化反应立刻进行,通常约30s到2min。由于反应引起的温升,模具需冷却。

在RRIM中,短的玻璃纤维(通常是非常短的已研磨的纤维)与多元醇混和,由于玻璃纤维表面(或涂层)含有水汽和其它成分,会使高度易反应的异氰酯盐分解,因此不能将纤维放在其中。从粘度上考虑,多元醇中的纤维一般限制在20%左右,因此在最终产品中的纤维含量很难超过10%,再加上纤维非常短,增强效果是非常有限的。该工艺的受欢迎之处在于加工周期短,且设备投资比注射成型少。

聚氨酯RRIM构件成功地应用于汽车工业中的面板和模压件,其主要功能是尺寸稳定,而不是承受载荷。少量的增强体就可在稍高一些温度下提高材料的稳定性,因此使得它能在传统的烘烤炉中上漆。

7.6 参考文献

Allan, P. S., Bevis, M. J. (1987), *Plast. Rubb. Process. Appl. 7*, 3.

Allan, P. S., Bevis, M. J. (1990), *Composites Manuf. 1*, 79.

Bader, M. G., Bowyer, W. H. (1972), *J. Phys. D5*, 2215.

Bader, M. G., Bowyer, W. H. (1973), *Composites 4*, 150.

Bader, M. G., Collins, J. F. (1983), *Fibre Sci. and Tech. 18*, 217–231.

Bader, M. G., Curtis, P. T. (1977), in: *Proc. Fall Meeting*, Chicago, *Failure Modes in Composites:* Grossman, F. W. (Ed.). New York: TMS-AIME.

Bader, M. G., Curtis, P. T., Chatwal, R. S. (1975), *Proc. Int. Conf. Composite Materials*, Vol. 2. New York: AIME, p. 191.

Bader, M. G., Chou, T. W., Quigley, J. J. (1978), in: *New Developments and Applications in Composites:* Kuhlmann-Wilsdorf, D., Harrigan, W. C. (Eds.). Warrendale, PA: TMS-AIME, pp. 127–138.

Bailey, R. S., Bader, M. G. (1985), in: *Developments in the Science and Technology of Composite Materials:* Bunsell, A., Lamicq, P., Massaih, A. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 265–270.

Bailey, R. S., Kraft, H. (1987), *Int. Polymer Processing 2*, 94–101.

Bailey, R. S., Davies, M., Moore, D. R. (1987), *Proc. Test. Eval. and Quality Control of Composites:* Herriot, J. (Ed.). Sevenoaks, U.K.: Butterworths.

Bowyer, W. H., Bader, M. G. (1972a), *J. Mat. Sci. 7*, 1315.

Bowyer, W. H., Bader, M. G. (1972b), *Chem. Soc. 2*, 165.

Bright, P. F., Darlington, M. W. (1981), *Plast. Rubb. Process. Appl. 1*, 139.

Carling, M. J., Williams, J. G. (1990), *Poly. Composites 11, 6*, 307.

Cloud, P. J., McDowell, F. (1976), *Plast. Tech.*, August.

Cox, H. L. (1952), *British J. Appl. Phys. 3*, 72.

Crawford, R. J., Benham, P. P. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 18–28.

Crowson, R. J., Foulkes, M. J., Bright, P. F. (1980), *Poly. Eng. Sci. 20 (14)*, 925.

Curtis, P. T., Bader, M. G., Bailey, J. E. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 317.

Darlington, M. W., McGinley, P. L. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 906.

Drzal, L. T., Rich, M. J., Camping, J. D., Park, W. J. (1980), *Proc. 35th Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst.* New York: Soc. Plastics Ind., Paper 20-C.

Folkes, M. J., Kells, D. (1985), *Plast. Rubb. Process. 5*, 125–130.

Franzen, B., Klason, C., Kubat, J., Kitano, T. (1989), *Composites 20*, 65.

Fukada, H., Chou, T. W. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 1003.

Galiotis, C., Young, R. J., Yeung, P. H. J., Batchelor, D. N. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 3640.

Galiotis, C., Jahankhan, H., Melanitis, I., Batchelder, D. (1989), *Proc. 3rd Europ. Conf. Composite Materials*, Bordeaux. Amsterdam: Elsevier

Gore, G. R., Cuff, G., Cianelli, D. A. (1986), *Mat. Eng. 103.3*, 47.

Halpin, J. C., Kardos, J. L. (1976), *Poly. Eng. Sci. 16 (5)*, 344.

Halpin, J. C., Kardos, J. L. (1978), *Poly. Eng. Sci 18 (5)*, 496.

Hill, A. R. (1991), Ph.D. Thesis, University of Surrey, U.K.

Hitchen, S. (1991), Ph.D. Thesis, University of Surrey, U.K.

ICI Ltd. (1985a), U.K. Patent GB 1334 702.

ICI Ltd. (1985b), U.K. Patent GB 1565 195.

Ishida, H., Koenig, J. L. (1978), *Poly. Eng. Sci. 18 (2)*, 128.

Jones, R. M. (1975), *Mechanics of Composite Materials*. New York: McGraw-Hill.

Karger-Kocsis, J. (1990), *Composites 21, 3*, 243.

Karger-Kocsis, J., Friedrich, K. (1988), *J. Thermoplast Compos. Mater. 1*, 126.

Kelly, A., Tyson, W. R. (1965), *J. Mech. Phys. Solids 13 (6)*, 329.

Krenchel, H. (1964), *Fibre Reinforcement.* Copenhagen: Akademisk Forlag.

Lees, J. K. (1968), *Poly. Eng. Sci. 8*, 195.

Lunt, J. (1980), Ph.D. Thesis, Liverpool University, U.K.

Lunt, J., Shortall, J. (1980), *Plast. Rubb. Process. 5*, No. 2, 37.

Menges, G., Lutterbeck, J. (1979), *Plast. Rubb. Int. 4 (2)*, 59.

Mittal, V. B., Gupta, R. K. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 3179.

Mittal, V. B., Gupta, R. K., Sharma, P. K. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 1949.

Plueddemann, E. P. (1970), *25th Ann. Techn. Conf.* Washington, DC: Soc. Plast. Ind.

Plueddemann, E. P. (1982), *Silane Coupling Agents.* New York: Plenum Press.

Sato, N., Sato, S., Kurauchi, T. (1982), *Prog. in Science and Engineering of Composites, Proc. ICCM-IV.* Tokyo: Jpn. Soc. Comp. Mats., p. 1061.

Sato, N., Kurauchi, T., Sato, S., Kamigaito, O. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 1145.

Spohr, D. E., Friedrich, K., Shultz, J. M., Bailey, R. S. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 4427.

Tsai, S. W., Hahn, H. T. (1980), *Introduction to Composite Materials.* Westport, CT: Technomic Publihing Co.

Wetherhold, R. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 663.

Wu, C. D., McCullough, R. L. (1977), in: *Developments in Composite Materials:* Holister, G. S. (Ed.). London: Applied Science Publishers.

一般阅读资料

Bader, M. G. (1983), *Reinforced Thermoplastics*, in: *Handbook of Composites*, Vol. IV, *Fabrication of Composites:* Kelly, A., Mileiko, S. T. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.

Folkes, M. J. (1982), *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*. London: Research Studies Press.

Kelly, A., Macmilan, N. H. (1986), *Strong Solids*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.

Chou, T. W. (1992), *Microstructural Design of Fiber Composites*. Cambridge: Cambridge University Press.

8　高聚物基复合材料的形貌控制

Hatsuo Ishida and Philippe Bussi

Department of Macromoleculao Science, Case Western Reserve

University, Cleveland, OH, U.S.A.

（孙　康 译）

目　录

符号与缩语表

A　　　　裂纹长度

A_t　　　　表面

b_c	一层片材的厚度
E	动态杨氏模量
f	熔融热的修正参数
$f(g,t)$	分配函数
g	核的尺寸
g^*	临界核的尺寸
g_0	恒定增长速率
G	剪切模量
ΔG	结晶自由焓
ΔG^*	临界自由焓
ΔG_C	体积自由焓的变化
Δg_f	单位体积熔体的体自由能
Δh_f	单位体积熔融热
I	非均相成核速率
I_0	恒定成核速率
I_b	体积异相成核
I_s	表面成核速率
k	玻尔兹曼常量
l	层板的单位厚度
M_n	数均分子量
M_w	重均分子量
n	常数;Avrami 指数
R	结晶带的强度比
t	时间
t_i	诱导时间
T	绝对温度
T_c	结晶温度
T_i	起始熔融温度
T_m	熔融温度
T_m^e	平衡熔融温度
T_p	特征结晶温度
ΔT	过冷度
α'	次级转变
β	表征生长方式的常数
γ	表面张力
γ_{ab}	界面自由能
γ_a,γ_b	相 a 和相 b 的表面张力的分配因子

γ_c	晶体表面张力
γ_{cm}	晶体与熔体的结合面自由能
γ_{cs}	晶体与基材之间界面自由能
γ_m	熔体表面张力的分配因子
γ_{ms}	熔体与基材之间界面自由能
γ_s	基材表面张力的分配因子
γ_∞	分子量无限大时的外推表面张力
δ	损耗因子
ε_γ	除了分散或极性力引起的表面能的分布
ξ	修正系数
σ	表面自由能
σ_e	折叠表面自由能
$\Delta\sigma$	界面自由能差值函数
$\Delta\sigma'$	非均相结晶体系的界面自由能的差值函数
$\Delta\varphi$	单个分子克服相变的活化能
$\chi(t)$	在 t 时间结晶材料的分数

ATR	衰减全反射(光谱)
DMS	动态力学光谱
DSC	差热扫描量热计
FTIR	傅里叶红外(光谱)
IR	红外(光谱)
OM	光学显微镜
PE	聚乙烯
PEEK	聚醚醚酮
PEKK	聚醚酮酮
PP	聚丙烯
PPDT	聚对苯甲酰胺
RAS	反射吸收光谱
SEM	扫描电子显微镜
WLF	William-Landel-Ferry(方程)
ZBD	Zeldovich-Becket-Doring(成核理论)

• p. 342 •

8.1 引　　言

在几十年前我们还对高性能高聚物基复合材料处于好奇阶段，然而现在我们已经不陌生了。由于工程方面应用数据的不断积累，高聚物基复合材料作为金属材料的替代物得到了普遍的接受，在诸如宇航工业等苛刻的应用领域中得到了发展。然而，至今人们大多数还是从力学性质的角度认识这些材料，而很少从分子和化学的概念出发进行表征。所以，在采用这些体系优化的基本知识方面很大程度上依然是空白。

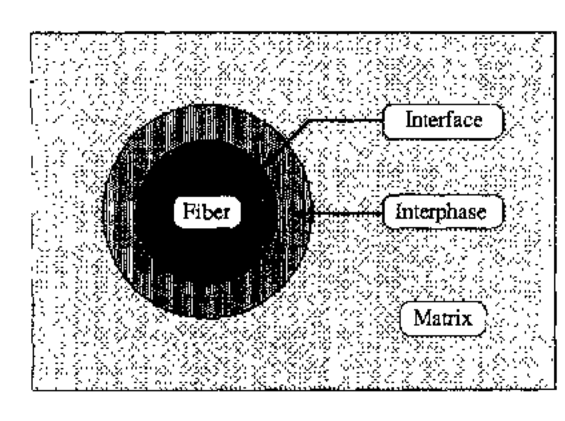


图 8-1　复合材料界面和界面相的示意图

高性能聚合物基复合材料包含了两个不同的材料。相对于弱的基体而言，增强纤维提供了高的比强度和比模量。基体的选择几乎很少是基于独立的力学性质考虑，而更多的是取决于其物理化学性质（玻璃化转变温度、与纤维表面的结合力、抗化学腐蚀性等）。这类复合材料的纤维与基体的界面和界面相对力学和物理性质的影响已经有了很好的认识。原来界面的定义是将增强剂与基体分开的、没有厚度的假设相。对于一种复合材料，若其组成部分不会混合以及相互之间可以完全忽略对方的存在，我们可观察到一个整正的界面。在纤维与基体之间非常窄的化学键合区域被认为是一个实际的界面。然而，在纤维与基体之间的物理和化学相互作用，大多数会导致一个梯度的结构。这个界面区域被称为界面相。这两个概念如图 8-1 所示。

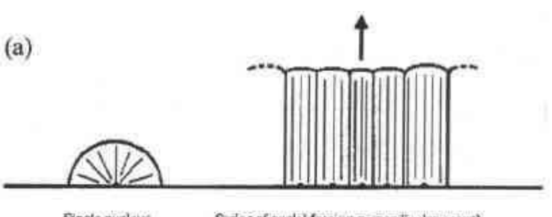
在聚合物基复合材料中相互作用的三个主要形式为：包括聚合物组成和浸润性的表面能在内的物理化学相互作用、化学相互作用或化学键以及机械相互作用或在互穿网络中的那些机械缠结。然而、化学键合对界面粘结有着很大的影响，互穿网络的存在或一个特殊形态的形成对其界面的性质也有着重要的影响。系统和科学方法的第一步是对化学和分子现象特性的理解，所获的信息会有助于控制界面和界面相的结构，以及最终根据特殊的应用目的，对复合材料的性质进行剪裁设计。

• p. 343 •

从这一着眼点出发，必须对半结晶热塑性复合材料给以特别的注意。它与热固性复合材料不同，在一定热动力和物理化学条件下，基体表面的诱导结晶会产生独特的界面。当纤维表面的成核密度很高，以至于球晶的横向生长受到了阻碍，并且仅在垂直于纤维的方向上生长时，这种表面诱导结晶也可看成是横晶将会发展。因此，一个柱形的结晶发展区域在形成，它向基体延伸，形成了球晶的形貌。图 8-2 显示了一个形成的结晶的典型例子。由于其增长的成核密度，这种形貌会影响界面的粘接性能，并且由于其片晶的择优取向，导致了对界面机械性能的影响。在许多基材和结晶条件下，都可以观察到横晶；它在铸造金属中也被发现(Barret，1952)。在高纤维含量或在特殊的条件下（见 8.6.2 节），可制备

较完全的横晶样品。在这种情况下，界面的概念和基体将消失，而对横晶区性质的了解将更为重要。

虽然第一次有关横晶结果的报道可追溯到 1952 年(Jenckel 等，1952)，但是它不易理解以及存在许多争论的现象，尤其是在有关著名的聚合物形态手册中很少或几乎没有提到横晶(Geil，1963；Sharples，1966；Bassett，1981)，而且从作者的角度而言，也没有看到有关这方面主题的综述报道。这方面信息的缺乏基本上是基于下列原因：大多数早期研究者并未将横晶列为主要研究对象，它只是作为基材与聚合物选择热力学条件的侧面结果。然而，随着热塑性复合材料的发展，横晶区对复合材料性能影响的进一步认识成为必要。一些问题会对这类研究产生困难。



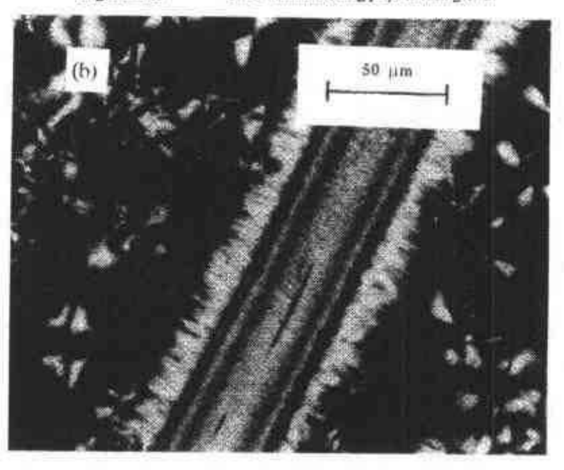


图 8-2 (a)横晶区形成模型；由于表面晶核的高密度，所以晶粒生长垂直于基材表面(Sharples，1966)；(b)超高模量聚乙烯纤维增强聚乙烯复合材料中横晶的典型例子(T = 126.5℃，15min)(Ishida 和 Bussi，1991a)

• p. 344 •

首先，横晶经常是在几个不同参数的混合影响下产生的，因而非常困难地区分最重要的贡献部分。而且，关于每个参数对横晶的影响，许多作者的观点并不统一。往往是研究者力图减少某一关键参数对横晶的影响，同时这一参数可能是多个参数的集合体。这解释了文献中许多似乎是相互矛盾的报道。然而，现在大多数对横晶带形成的影响因素已经被区分。

其次，大多数发表的工作只是定性的表征，而很少是直接从事形态控制的研究方向。几乎很少有人企图从事一个给定的基材对于一个特殊聚合物成核能力的定量表征。正如以后所显示的，这大多是因为非均相理论的实际限制。如果某人想比较不同纤维聚合物体系中存在的横晶或想控制横晶的形成程度，定量的方法是必须的。

同样，非常困难去认识和区分横晶对于纤维与基体之间界面的粘接和界面区域的力学性能的影响，这一最新的观点是非常重要的，因为研究人员很难提出横晶对于力学性能改进的明确证据，所以一直在争论横晶的真实角色。

这一章将回顾影响横晶带形成的参数以及用以研究横晶的实验技术。对于每个表征技术都给出了一个重要的例子，然后将考察横晶对于复合材料力学性能的影响。最后，我们提出一个基于非均相成核理论和诱导时间的理论方法，它容许横晶形态的程度控制，关于横晶的力学性质的报道很少，但这很重要，因为这将最后决定是否要使半结晶热塑性复合材料引发横晶。虽然横晶的主要应用于纤维增强复合材料，但是用薄膜做基材的研究结果可以直接地应用于纤维增强复合材料，而且也在这一章中提到。

在这一章中，表面诱导结晶、横晶和取向结晶的概念被用到。虽然这三个概念基于同样的基本现象，但是概念将会被越来越多的限制。表面诱导结晶是最普通的概念，同时横

晶是可见结晶的更直接表示，因它是沿着纤维的横向发展的。然而，横晶仅暗示聚合物的 b 轴是垂直于纤维的。取向结晶在 b 轴和 c 轴上的取向是固定，所以它是受限制的。若有可能，应对熔体的取向生长结晶予以重视，这是因为在表面的片晶取向度比常规横晶高，而且有可能影响界面相的力学性能。

• p. 345 •

8.2 基材活性的分类

8.2.1 经验方法

从图 8-2 中可看到表面诱导产生的、较为完整的大横晶形貌。然而，这依赖于聚合物与基材相对的特性和结晶条件，所以经常能观察到中间态的形貌。为了使表面诱导结晶的研究更加合理，Chatterjee 和 Price(1975a)首先引入了按照其成核能力，对基材进行了分类，基于对超过 43 个聚合物与基材对的光学显微镜的观察，他们将基材分为三个大类：

• 类型一。高活性基材：易于在基材表面成核，而不是在本体聚合物中，其横晶的形态可被观察到。

• 类型二。中等活性基材：它依赖于成核密度，可观察到一种横晶与球晶混合的形貌。当成核密度下降时，表面形貌主要是球晶的形貌。

• 类型三。无活性基材：本体成核主要来源于表面诱导成核，而且在界面上很少或几乎看不见球晶。

作为第一步，比较不同的基材对于一个特殊聚合物活性的这种定性分类是非常有用的。Chatterjee 和 Price(1975a)也强调表面诱导结晶是一个竞争的过程。如果本体成核密度非常高，要形成一个大的结晶带的机会就很小，这是因为即使表面成核密度很高，横晶将很快碰到本体的球晶而停止。这种观点要求两个更深入的观察：首先，横晶是一种可控的成核现象，因此它似乎对研究成核过程更加重要，这是因为一旦成核现象发生，在基体中和在纤维表面都采用相同的方式生长。尤其是结晶带的结晶程度并不是纤维对于熔体成核能力的标志。这是一个重要的观点，因为许多文献都将能诱导横晶的基材与横晶区的结晶程度联系起来。一个大的横晶区可显示高的表面活性或弱的本体成核能力。其次，定量的研究必须引入计算基体中的本体非均相成核现象，这是因为它将确定横晶能在基体中超前成长的程度。

然而，定性的方法不能用来计算这些形态的温度依赖性。众所周知，成核密度很大程度上依赖于过冷度。由于表面成核密度和本体成核密度表现出不同的温度依赖性，所以它们的相对大小和导致的形态将随温度的不同而不同。在下一节中，如在非均相理论中表达的那样，基于自由能函数差值，提出了一个更定量的方法。

8.2.2 理论方法

先前的讨论强调了对表面诱导结晶的更定量分析方法的需求。对横晶的理论分析方法的需求主要有几个原因：希望能比较与温度无关的聚合物-基材对的成核能力，并获得从光学显微图谱中更多的客观基础知识。其一是也能解释所观察或获得参数的影响，如结晶温度、冷却速度或表面能。最后，能够用这一理论作为引导，来控制横晶形态的形成。

• p. 346 •

在理论方法中，希望确定在纤维表面形成稳定结晶核的能量大小以及此能量如何受上面提到的各种参数的影响。在经典的成核理论(Wunderlich，1976)中，结晶的总自由焓可如下表示：

$$\Delta G = \Delta G_c + \sum_i \sigma_i A_i \tag{8-1}$$

图 8-3　显示自由焓的变化 ΔG 是尺寸 g 的函数(Wunderlich，1976)

式中，ΔG_c 表示在熔体与结晶相转变中所包含的本体自由焓的变化(Gibbs 自由能)，它与生长的结晶的体积有关。ΔG_c 作为结晶过程中的驱动力，是负值。由于产生新表面 A_i 而导致反作用力，其比表面自由能为 σ_i。开始时驱动力并不足以克服创造新表面的能量值，这时候 ΔG_c 是正的。然而，因为当新的结晶附着在结晶核上时，表面积比值将上升，ΔG 成为最大值(临界自由焓 ΔG^*)，并最终成为负值。如图 8-3 所示，然后结晶核成为稳定态。当熔体中无不纯物来引发结晶核，成核被称为均相成核。然而在大多数情况中，存在一些由非均相物质(催化剂残留物、杂质颗粒等)提供的异质表面或在熔体(部分融化的球晶、由于流动条件产生的局部链重排等)中产生残余取向。因为在异质表面和聚合物结晶之间的形成界面所需的能量经常是小于形成相关聚合物结晶表面的能量。在这种情况下，成核称为非均相成核。对于大面积基材(膜或纤维)一个高的成核密度将导致一个横晶的形态。与非均相结晶核的尺寸(数十纳米)相比，可将纤维或膜作为一个平面处理。这种模型很方便，并且在大多数发表的研究成果(Chatterjee 和 Price，1975c；Koutsky 等人，1967)中被用来讨论非均相成核。这使得文献中数据具有可比性。图 8-4 表示了非均相成核中参数的定义。a，b 和 c 是结晶核的大小，σ 是侧表面自由能，σ_e 是折叠表面(高能面)的自由能。引入

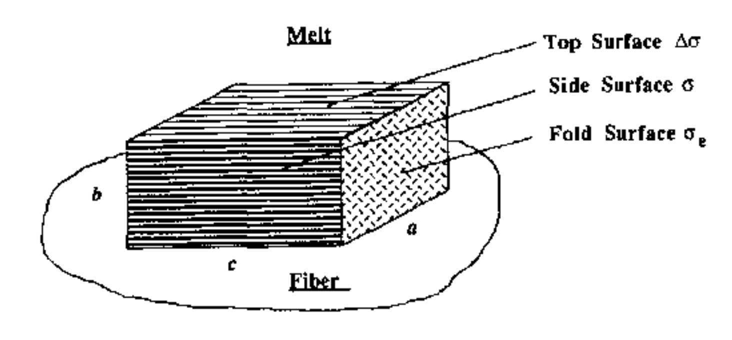


图 8-4　定义异相晶核的表面自由能参数(Ishida 和 Bussi，1991a)

$\Delta\sigma$ 表示非均相与均相成核的显著差异，它是界面自由能的差分函数，与形成新的(ac)顶面有关。当 $\Delta\sigma$ 与三个基本参数有关时，可很好地获得其特性的表达式

• p. 347 •

$$\Delta\sigma = \gamma_{cs} + \gamma_{cm} - \gamma_{ms} \tag{8-2}$$

式中，γ_{cs}是结晶与基材的界面自由能，γ_{cm}是结晶与熔体的表面能(在早期定义 $\gamma_{cm}=\sigma$)，γ_{ms}是熔体与基材的界面自由能。对于碳氢化合物，其弥散力占主导地位(无极性相互作用)，Fowkes(1964)将界面自由能 γ_{ab}进一步表示成

$$\gamma_{ab} = (\gamma_a^{1/2} - \gamma_b^{1/2})^2 \tag{8-3}$$

式中，γ_a和 γ_b代表 a 相和 b 相的表面张力的弥散组分。在理论中，$\Delta\sigma$ 因而可表示成基材、聚合物结晶和聚合物熔体的表面张力性质的函数。因为表面(ac)与基材接触的唯一平面，所以 $\Delta\sigma$ 是定义基材对于一个聚合物熔体的成核能力的一个方便表示方法，$\Delta\sigma$ 降低会导致 ΔG^* 的降低，它表示将有更多的成核过程。例如当基材与聚合物结晶之间没有差别时，会发生次级成核，$\Delta\sigma$ 达到其下限，即 $\Delta\sigma=0$。这是通过结晶在聚合物中增长的基本过程。在这种情况下，$\gamma_{cs}=0$，$\gamma_{cm}=\gamma_{ms}$，因此 $\Delta\sigma=0$[如方程式(8-2)]。然而 $\Delta\sigma$ 不应单独考虑，这是因为除非有特殊条件，横晶将不得不与基体中本体非均相成核进行竞争。

在下一节中，$\Delta\sigma$ 作为基材与结晶体系的界面自由能差分函数，而 $\Delta\sigma'$ 是熔体中非均相结晶体系的界面自由能差分函数。很明显，$\Delta\sigma$ 和 $\Delta\sigma'$ 的相对大小影响着复合材料样品及其最终形态的总成核性。在由 Chatterjee 和 Price(1975a)首先引入的对基材活性进行合理分类工作中，Ishida 和 Bussi(1991a)定义了优值 A，它是基材上聚合物变为结晶的 $\Delta\sigma$ 与熔体中的 $\Delta\sigma'$ 之比

$$A = \Delta\sigma' / \Delta\sigma \tag{8-4}$$

其三种情况如表 8-1 所示。

• p. 348 •

表 8-1　A 参数是衡量表面诱导成核和本体成核竞争优势的参数

$A\approx0$ $(\Delta\sigma\gg\Delta\sigma')$	为非活性表面，聚合物熔体不受存在纤维的影响，同时在纤维/薄膜表面上不存在成核现象
$0<A<1$	为中等活性的表面，可观察到球晶表面形貌。在 A 接近 1 时横晶形成才有较大的可能性
$A\geqslant1$	系活性非常大的表面，成核主要倾向于在纤维上进行，可观察到横晶

为了计算 A 值，必须估算 $\Delta\sigma$ 和 $\Delta\sigma'$。它们或许通过实际的混合生长及成核速度实验来获得。按照聚合物成核的理论(Wunderlich，1976)，非均相成核速率可用下式给出：

$$I = I_0\exp(-\Delta\varphi/kT)\exp(-\Delta G^*/kT) \tag{8-5}$$

式中，I_0 是恒定成核速率，$\Delta\varphi$ 是一个分子越过相界的活化能，ΔG^* 是由于核的形成而导致的临界过自由能，k 是玻尔兹曼常量，T 是结晶温度。ΔG^* 可进一步表示为

$$\Delta G^* = 16\sigma \cdot \sigma_e \cdot \Delta\sigma/\Delta g_f^2 \tag{8-6}$$

式中，σ，σ_e 和 $\Delta\sigma$ 在以前已经定义了，Δg_f 是单位体积结晶的本体熔融自由能。一般地说，Δg_f 可被表示为(Hoffman 等人，1976)

$$\Delta g_f = (\Delta h_f \cdot \Delta T)/(T_m^0 \cdot f) \tag{8-7}$$

式中，Δh_f 是在平衡熔点 T_m^0 时单位体积结晶的熔融热，ΔT 是过冷度。因 Δh_f 随结晶温度

而变化，Δg_f 应用 f 因子来校正

$$f = 2T/(T_m^0 + T) \tag{8-8}$$

在低的过冷度时，f 的影响很小，但当结晶温度降低时它必须用来进行计算（见图例8-21）。这样非均相速率可重写为

$$I = I_0\exp\left(-\frac{\Delta\varphi}{kT}\right)\exp\left(-\frac{16\sigma\sigma_e\Delta\sigma T_m^{02}}{kT\Delta T^2\Delta h_f^2 f^2}\right) \tag{8-9}$$

一旦非均相成核发生，在起始成核表面上通过聚合物分子的吸附和结晶，进行结晶生长。这个过程也可定义为次级成核过程，作为始于在基材表面的初级成核过程的对立过程。由于没有新的表面（ac）形成，凭直觉可感到 $\Delta\sigma$ 在这种情况下并未起任何作用。两种生长过程或方式能被区分开（Hoffman 等人，1976；见图 8-5）。在方式 Ⅰ 中，与成核速度相比新层的完成是快速的；同样的方式 Ⅱ 中，新层完成之前多重成核在基材表面发生。这些不同的过程可在 ΔG^* 表达式中反应，并且净生长速率可表达如下：

• p. 349 •

$$g = g_0\exp(-\Delta\varphi/kT)\cdot\exp(-\beta b_0\sigma\sigma_e T_m^0/kT\Delta T\Delta h_f f) \tag{8-10}$$

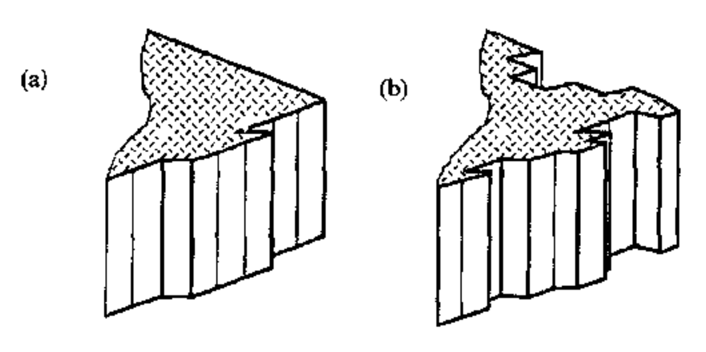


图 8-5　方式 Ⅰ 和方式 Ⅱ 生长前缘的形态

(a)方式 Ⅰ：从表面形成的单晶核，快速完成的一个新的层面；

(b)方式 Ⅱ：在一层面完成之前，新的表面晶核出现(Hoffmann 等，1976)

式中，g_0 是恒定生长速度，b_0 是新层的厚度。可能与聚合物单位晶胞的 Miller 指数有关。β 是一个表征生长方式的常数：对于方式 Ⅰ，$\beta=4$；而对于方式 Ⅱ，$\beta=2$。由于方式 Ⅱ 需要更高的成核速度，所以可观察到它处于一个更高的过冷度。

这里应注意活化能 $\Delta\varphi$，它对成核速度的影响比由于自由能的差异 $\Delta\sigma$ 小。尤其是在低的过冷度时那些聚合物链的运动依然很高的地方是对的。在数据的处理中，经常要假设一种具有 WLF（William-Landel-Ferry）式的温度依赖性（Hoffman 等人，1976）。

通过观察 8-9 和 8-10 式，可以很容易地发现成核速度是 $1/[T(\Delta T\ f)^2]$ 的函数，同时增长速度依赖于 $1/[T(\Delta T\ f)]$。$\ln I+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta T\ f)^2]$ 做图应该是一条直线，其中斜率 K_i 应与 $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$ 成比例。同样，$\ln g+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)]$ 做图也应该是一条直线，其中斜率 K_g 应与 $\sigma\sigma_e$ 成比例。在获得 $\Delta\sigma$ 后，混合型的成核与增长实验可进行 $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$ 和 $\sigma\sigma_e$ 的估算。Chatterjee 和 Price（1975c）用此方法来表征在聚丁烯的结晶对全同立构的聚苯乙烯和聚丙烯的成核效率。Koutsky 等（1967）用了相似的方法，但是采用非等温数据，研究了在碱性卤化物的开裂面上的聚乙烯的非均相成核。

然而，有趣的是当上述方法被应用于研究横晶时有一个严格限制。对于聚合物熔体中

非均相结晶的情况，记录单个球晶的表观速度是没有困难的。这种观察加上增长速度的测量，使我们可以确定 $\Delta\sigma'$。但在研究表面诱导结晶（确定 $\Delta\sigma$）时，仅在基材是中等活性时这种方法可以应用。对于具有更好成核性的基材，在纤维表面球晶处于密集状态，则不可能做任何计算。在有限的横晶情况下，成核密度不能测量。因此，当 A 远小于 1 时，对于处于 $\Delta\sigma$ 特定范围内的聚合物与基材对，理论是有限制的。特别是这解释了为何 Chatterjee 和 Price（1975c）在他们所研究的 43 对聚合物与基材对中，不得不只选择两个体系，其中仅给出了部分的横晶特征。然而，最近 Ishida 和 Bussi（1991a，b）提出了应用于真实横晶体系的不同的方法。这个方法是基于诱导时间，详见 8.6 节。

· p. 350 ·

8.3 影响横晶带的外观的参数

8.3.1 热力学参数

在大多数研究横晶的早期工作中，对不同的冷却速度的影响进行了研究，并经常得到令人费解的结果。Barriault 和 Gronholz（1955）发现尼龙 66 接触不同的介质（空气、油、水和硅）时，仅在快速淬冷时不出现横晶。在横晶的早期报道中，Jenckel 等人（1952）将聚酰胺在油和水中进行淬冷，其中温度从熔点以上 20℃（例如在 240℃左右）到各种温度，结果显示当淬冷温度降到 40℃时横晶会消失（图 8-6）。Tung 和 Dynes（1987）进行了相同的观察，即将碳纤维增强聚醚醚酮复合材料在不同的淬冷速度（从 1.5℃/min 到 2500℃/min）进行淬冷。相反，Fitchmun 和 Newman（1970）发现形态与冷却速度无关，提出了存在温度梯度的重要性。在熔点上的某一温度对聚合物进行快速冷却，一个瞬间的温度梯度会形成，从而易导致在表面的成核速度比本体中的高。在大的温度梯度情况，会增大横晶层与基材特性无关的可能性。温度梯度的影响也反应在本体球晶的尺寸分布和横晶区的发展程度，例如快的冷却速度导致了更薄的横晶层。这经常发生在压制成型的聚合物薄膜中［聚乙烯、聚酰胺、聚丙烯与铝和聚酯薄膜：Fitchmun 和 Newman（1970）；聚偏氟乙烯与铝

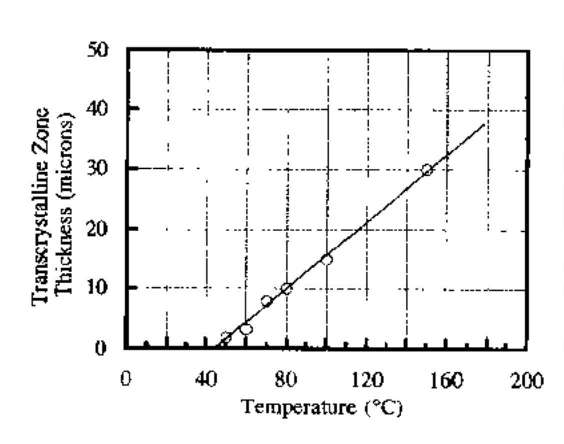


图 8-6　淬冷温度对横晶区厚度的影响（聚酰胺薄膜从 240℃放入水中淬冷）（Jenckel 等，1952）

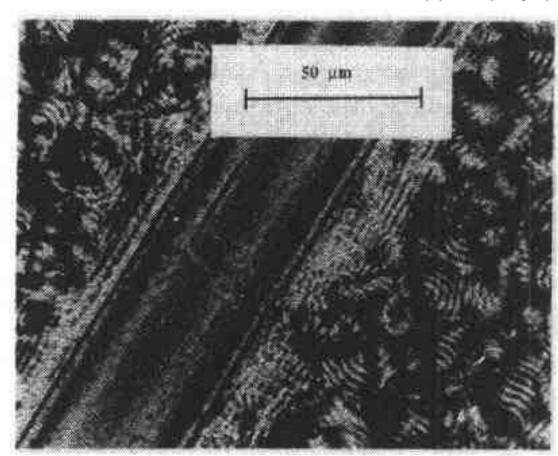


图 8-7　聚乙烯-聚乙烯复合材料薄膜在空气中快速冷却后观察到的带状横晶。注意纤维表面上消失的平行线（Ishida 和 Bussi，1991a）

和聚四氟乙烯;Weinhold 等人(1980)]。最近,Hsiao 和 Chen(1990)通过将纤维的一端浸入冷水中的方法,在不同的聚合物与纤维对中诱导出横晶。他们指出碳纤维与大多数聚合物之间的热导率之比在 1000 左右。因此,在冷却时热在纤维中比基体中扩散得更容易,因而这种表面的梯度有利于横晶的形成。值得更加重视的是,如果形成瞬间温度梯度的时间与大量成核发生的诱导时间相当时,这种影响将极其重要。因此,在较高的结晶温度而诱导时间很大时,不应期望这种短时间的梯度会有任何影响。在 8.6 节中会更多地对种种诱导时间的重要性进行讨论。Ishida 和 Bussi(1991a)报道了一种横晶形态的特殊例子,它是对超高模量聚乙烯纤维增强聚乙烯复合材料进行高速冷却而得到的一个带状的横晶区(图 8.7)。这种形态是通过平行于纤维的横晶带中消光线的存在来检测的。通过热应力的作用,片晶的协同折叠导致了带状的结构(Bassett,1981)。

• p. 351 •

从上述讨论可以清楚地看到:应将在苛刻的淬冷过程的温度梯度影响与高速冷却速度本身的影响相区分,前者易导致横晶,而后者倾向于降低表面成核现象。在 Chatterjee 和 Price(1975a)的工作中可以发现:通过等温结晶的研究能很好地理解冷却速度的影响。报道的温度包括了他们在 43 对聚合物与基材中观察到横晶的温度范围,他们发现:随着结晶温度的提高,形成横晶的倾向将降低;在 130℃时,全同立构聚丙烯与全同立构聚乙烯相接触会形成横晶形态,然而在 135℃时其形态均是球晶。像方程式(8-9)所预计的,这种影响可归于在低的过冷度时成核速度的降低。Lopez 和 Wilkes(1989)进行了同样的观察,在 200℃而不是 240℃,碳纤维增强聚对苯硫醚复合材料中可发现横晶。这归于在过冷度增加时纤维与基体的界面上的温度梯度过于陡的原因。相反,Fitchmun 和 Newman(1970)观察到了在聚丙烯与铝接触时的相反的影响:球晶形态是在 125℃形成,然而横晶是在 130℃时发现的。

但是,这两种不同的结果并不矛盾。反过来重新分析(8-9)式,可以发现表面成核速度可表示成 $\Delta\sigma$ 和 ΔT 的函数

$$I_s = K\exp(-a\Delta\sigma/T\Delta T^2) \tag{8-11}$$

式中,a 和 K 是两个正的常数。同样,对于本体非均相成核过程存在

$$I_b = K'\exp(-a\Delta\sigma/T\Delta T^2) \tag{8-12}$$

式中,K' 是一个正的常数。因此

$$\frac{I_s}{I_t} = K''\exp\left[\frac{a(\Delta\sigma' - \Delta\sigma)}{T\Delta T^2}\right] \tag{8-13}$$

式中,K'' 是一个正的常数。在前面已经表示过(见表 8-1):当表面非均相成核占主导时,$\Delta\sigma$ 小于 $\Delta\sigma'$。因此可将 8-13 式重新写成

$$\frac{I_s}{I_b} = K''\exp\left(\frac{b}{T\Delta T^2}\right) \tag{8-14}$$

式中,b 是一个正的常数。由于 $1/[T(\Delta T)^2]$ 随 ΔT 的降低而增加,所以可发现 I_s/I_b 随结晶温度的升高而增加,就是说在低的过冷度时表面结晶将会更容易。因此,即使表面和本体结晶速度均随温度的上升而提高,它们增大的幅度依然是横晶过程占主导,并且将观察到表面成核速度的绝对值仍然是足够高的。可以假定:在 Chatterjee 和 Price(1975a)的研究中,高温时 I_s 是很小的,然而在 Fitchmun 和 Newman(1970)的研究中,即使在高温时 I_s

已经足够大,因而体系可完全利用更低的 $\Delta\sigma$。

· p. 352 ·

在预熔过程中温度的影响也被认为可影响随后的结晶过程。大量的研究显示不完全的聚合物熔体留下了结晶胚芽,它可作为以后结晶生长的中心。在较高温度和较长时间进行预熔化,可以消除大多数的这些非均相结晶胚芽,因而可减少在本体中非均相成核的现象。在这种方法中,由于在基体中成核竞争力的降低,从而使横晶过程占主导地位。这一现象被 Fitchmun 和 Newman(1970)以及 Weinhold 等人(1980)的实验所发现。值得争论的是,任何预熔化处理应同样会消除在基材表面幸存在的结晶核。然而,由于核存在于而很稳定表面,整个熔化过程中由于一些链嵌入基材表面裂纹中而可保持某种类型的有序性。最后,基材的固有成核能力应不受预熔化过程的影响。

8.3.2 物理化学参数

如前所述,当自由能差分函数 $\Delta\sigma$ 达到最小时,表面诱导成核成为主导。对于一个弥散力占主导地位的体系,从(8-2)和(8-3)式可得

$$\Delta\sigma = (\gamma_c^{1/2} - \gamma_s^{1/2})^2 + (\gamma_c^{1/2} - \gamma_m^{1/2})^2 - (\gamma_m^{1/2} - \gamma_s^{1/2})^2 \tag{8-15}$$

上式可被重写成

$$\Delta\sigma = 2(\gamma_c^{1/2} - \gamma_s^{1/2})^2(\gamma_c^{1/2} - \gamma_m^{1/2})^2 \tag{8-16}$$

对于一个给定的聚合物,γ_c(结晶)和 γ_m(熔体)是已知的。当一个基体满足 $\gamma_s=\gamma_c$ 时,$\Delta\sigma$ 趋于零。一个并不重要的现象是次级成核,它是指在自己结晶核上生长结晶。然而,当所有的表面张力已知时,至少从原理上有可能定量地预测非均相成核是否占主导地位。做为选择,8-16 式应该对选择合适基材更有帮助。$\Delta\sigma$ 的表达式能被进一步修改成使表面张力包含极性分量。这种极性分量可与表面上存在的特种基团进行联系(表面化学)。Lopez 和 Wilkes(1989)发现了各种不同类型的碳纤维接触聚苯硫醚时的成核系数与表面能的极性分量值呈反比关系。可观察到相同的现象即对于给定的纤维,通过阳极化可改变极性分量的值。他们提出:当纤维的极性成份降低时低极性的聚苯硫醚与碳纤维的相互作用将增强。

· p. 353 ·

然而,对于表面能方法的缺陷是与之相关的参数并不容易理解。(8-16)式在数学上趋于发散,为了使(8-16)式有用,需要精确的表面张力值。并且,当表面能的数据在实验研究中得到时,经常不注意熔融态与结晶态之间的任何差异,因而经常采用文献中被普遍接受的值。当对文献值与基材的测定值进行比较时,这种简单化处理可导致演算的错误。特别是如同 Schonhorn 和 Ryan(1966)所显示的结果:存在聚乙烯单晶的表面张力($\gamma_c=66\times10^{-3}$N/m)与一个完全非晶态表面层($\gamma_m=36\times10^{-3}$N/m)之间的明显差异。这种差异也指出:若要基于表面能考虑来比较成核能力,基材应该进行相同条件下的表征。很明显,从 Schonhorn 和 Ryan(1966)的工作又看必须确定基材的结晶度。同样,对于单晶而言,由于具有高的参数值,则需要高的表面能基材。事实上,在早期的横晶研究中,就声称高表面能基材是一个必要条件。Schonhorn(1966)提出像聚四氟乙烯这样的低能表面似乎是不影响成核的材料。然而,其他研究工作者研究聚合物与低能表面接触的实验中发现了横晶现象(Chatterjee 和 Price,1975a;Fitchmun 和 Newman,1970)。

Schonhorn(1968)也研究了浸润性与表面形态的关系,并指出为了使高能表面产生足够的影响,需要足够的时间以获得与表面的充分地接触。真正表面接触的重要性引出了另一个基材的特性—— 粗糙度,但它经常被忽略。一方面,一个粗糙的表面在微观上较难被浸润;但另一方面,它提供了高能表面特性,易导致非均相成核。Lopez 和 Wilkes(1989)发现碳纤维的粗糙度(用扫描电子显微镜确定)与其对聚对苯硫醚的结晶能力的一个相互关系。因此,用气体吸附技术确定基材的特性似乎是可行的。

(8-16)式的另一个问题是它并未认识到晶格匹配的影响。很早以前 Turnbull 和 Vonnegut(1952)就已强调晶格匹配的重要性,他们基于理论的分析,提出了成核效率可表示成基材与聚合物单核之间的错配度 δ。他们进一步地将相转变的自由能与 δ 建立函数关系。Binsbergen(1973)改进了(8-16)式,除了可随弥散力或极性力而升高之外,还可计算晶格匹配和其贡献

$$\Delta\sigma = 2(\gamma_c^{1/2} - \gamma_s^{1/2})^2(\gamma_c^{1/2} - \gamma_m^{1/2})^2 + (1 - \xi) \cdot \varepsilon_\gamma \tag{8-17}$$

式中,ξ 定义为调节系数,$0<\xi<1$;ε_γ 与其它贡献有关,对于完全的晶格匹配情况,$\varepsilon_\gamma=1$。方程式(8-17)显示:为了促进一个给定聚合物的横晶形态,应控制两个变量,即基材的表面能和晶格匹配度。

在碳纤维增强聚丙烯的研究中,Hobbs(1971)观察到具有沿纤维轴高度取向的大石墨晶片的碳纤维(类型 I 纤维)与具有很少或不取向的石墨晶片的碳纤维(类型 II 纤维)之间的差异(见图 8-8)。一般地说,在显微镜下类型 II 纤维不显示结晶,但此时在相同的热动力条件下可观察到类型 I 纤维的较大的横晶生长。Hobbs(1971)运用一个分子模型,显示聚丙烯螺旋分子链的氢原子可与基材的低能位置(C—C 键)相接触。如此过程需要吸附面的长距离的有序性,这只有在类型 I 纤维中可发现。Hartness(1984)在研究碳纤维增强聚醚醚酮复合材料时也得到了相同的结论。Baukema 和 Hopfinger(1982)的理论计算显示:在石墨单晶的基本面上聚乙烯的平行取向具有能量上的可行性。在研究 n-烷烃对石墨化碳墨和不同石墨粉的吸附时,Groszek(1970)发现这种在石墨晶体的基面上吸附受到完全的限制。

· p. 354 ·

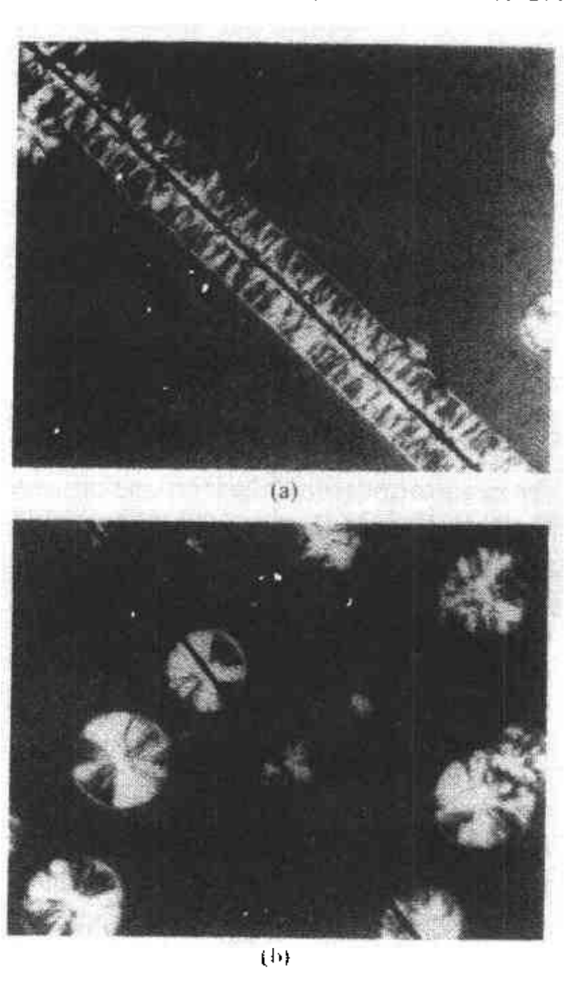


图 8-8 碳纤维表面形态对聚丙烯结晶的影响
(a)碳纤维与大的常规石墨片(I 型纤维);(b)碳纤维与小的无取向的石墨片(II 型纤维)[Hobbs(1971):Nature, Vol. 234, p. 12, 1971, Macmillan Magazines Ltd.]

如 Hsiao 和 Chen(1990)最近的工作所

指出，晶格匹配似乎是主导参数，他们首先观察到聚对苯二甲酰对苯二胺(PPDT)纤维能诱导聚醚醚酮、聚对苯硫醚和聚对苯醚产生横晶，这解释了这些聚合物和纤维具有相同的单位核尺寸 a,c 的事实。而且，他们通过在不活泼的玻璃纤维和聚丙烯腈基碳纤维上涂敷PPDT，能够在这些聚合物上导致横晶。在8.5节中显示：基于力学性质的考虑，它可以导致横晶。在增强剂上涂敷基材，来调整结晶聚合物的晶格，这具有非常重要的实际意义。

• p. 355 •

其它研究提出：横晶受到基材表面化学和基材与结晶聚合物之间的化学相似性的影响(Fitchmun 和 Newman，1970；Gray，1974a)。特殊化学基团的影响可用两种方法进行研究。第一，对表面张力的测量值与成核能力进行联系，以及寻找表面张力的极性分量、某种化学基团导致表面成核的倾向之间的相互关系。另一方法是必须研究已得到表征的非均相成核对过冷度的影响来观察大面积的成核现象。Beck(1967)为了给聚丙烯熔体播种用了150多种成核剂，得到了很多的数据。研究事实发现：这种结晶核的化学结构受到结晶温度的强烈影响。对于苯甲酸钠诱导聚丙烯结晶核的情况，特征结晶温度 T_r 为131℃，而对于纯的聚丙烯的情况，T_p 为106℃。Beck(1967)提出对聚丙烯而言，一个好的成核剂应包含两个部分：一个是通过降低界面自由能、使非均相介质能在熔体中溶解；另一个是其极性基团保证非均相介质在所有温度下以固体形式存在于熔体中。即使Beck(1967)清楚地归纳出了一些倾向(对-丁基、芳香族有机基团、羧酸、盐等的影响)，但是仍然非常难于确切地告知，怎样有效地仅仅依靠其本身的化学结构来确定一个特殊的成核剂。

8.3.3 存在应力时的基材和熔体界面

通过不同现象的研究，对应力与结晶过程的关系的认识已有很长的时间了，即在热塑性塑料注塑成型中的成排列状成核过程、在聚合物稀溶液中的剪切诱导成核过程以及在弹性体中的应力诱导结晶过程。在纤维与基体界面处的应力可以是机械的或热诱导力，但是它们具有同样的影响——在纤维表面附近使聚合物分子产生取向。取向熔体的熵会降低，因而将会使自由能产生附加的降低，因此可提高熔化温度和过冷度。Gray(1974b)研究了机械应力对玻璃纤维增强聚丙烯熔体的影响，当两个相互垂直的玻璃纤维中的一个受到牵伸时，在显微镜下可迅速观察到一个沿着纤维长度方向的横晶区域。然而在未受影响的纤维上并未发生成核现象。这种横晶区的出现与在聚合物与基材对中没有剪切导致的横晶现象是相似的。Gray(1974b)也显示了应力不必来自外部，但可来自于自身产生的。例如在熔体冷却过程中，其中气泡的热收缩导致了在气泡与聚合物界面上的应力，从而产生了结晶。在纤维增强热塑性材料的工艺过程中，由于基体在结晶前就产生流动，所以必须考虑应力诱导横晶的过程。Misra 等人(1983)发现：在注塑成型的玻璃纤维增强聚丙烯中横晶的出现依赖于最小的纤维重量分数，其数值为35%(即提供足够的内应力)。他们也注意到由于低的注塑压力导致高的内应力，所以在最低的压力时成型样品中的横晶区生成的程度最大。Kubat 和 Rigdahl(1975)报道了在注塑成型中样品中内应力的发展，纤维的加入将导致在流动场中局部的扰动。Mackley(1975)分析了流体通过纤维的情况，结果显示沿着纤维的对称轴产生了一个拉伸流场，在纤维端头处具有较高的拉伸速度。在纤维侧表面的剪切流动同样存在。这种流动模型认为横晶不仅可在纤维与基体界

面上发现，而且在如图 8-9 中纤维拉出的区域中也有。Burton 等人(1984)在碳纤维增强聚丙烯的注塑棒材中，以及最近 Thomason 和 Van Rooyen(1990)在芳纶增强聚丙烯中，均观察到了这一现象。在这随后的工作报告中，进行了熔体中以不同速度(5—5000μm/min)拉出芳纶纤维。即使在很低的速度下，仍可看到横晶现象，并且检测到拉伸速度没有下限。然而他们指出：在冷却的相中由于纤维与熔体的热膨胀系数的不匹配，产生了应力。这种大的差异将导致变形和使聚合物分子在纤维截面附近的排列。他们提出了一个给定纤维的轴向热膨胀系数与其诱导横晶能力之间的关系，也给出了在 8.3.1 节中关于横晶形态的温度依赖性的一个变通的解释：在较高结晶温度时，这些诱导应力有足够的松弛时间，因而没有观察到横晶；在较低的温度下，分子被结晶所束缚，从而仍处于一个有序的状态。

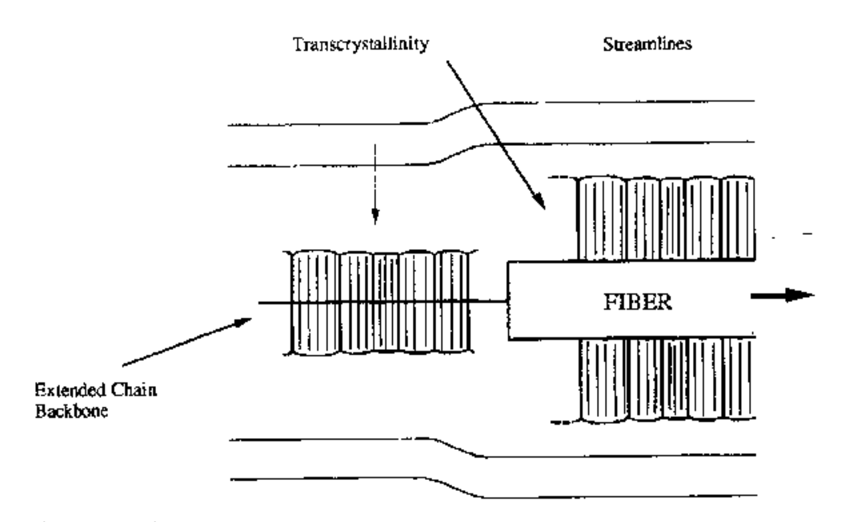


图 8-9 流动状态对表面结晶的影响。晶不仅现在纤维与基体界面，而且在延伸区域内出现“尾巴”现象(Burton 等，1984)

• p. 356 •

8.3.4 分子量

虽然分子量在聚合物结晶中是一个非常重视的参数，但是很少被用来对横晶的研究。而且，在文献中似乎存在着关于其影响的一些争论。由于分子量对结晶温度(如成核速度)以及其它包括润湿性和粘度在内的性质有影响，所以对其有着特殊的兴趣。润湿性影响着界面上的能量，同时粘度影响着工艺条件。此外，样品的多分散性也是一个影响因素，它导致了结晶温度的一个分布。在这种情况下，高分子量的部分作为低分子量材料的成核剂。最后，分子量也影响着样品的最终形态，因为它控制着球晶的部分尺寸。最近，Ishida 和 Bussi(1991a)研究了聚乙烯纤维增强线性高密度聚乙烯的横晶现象，并报道了在不同冷却速度下各种分子量的横晶形成温度。正如所希望的，横晶形成温度随分子量下降而下降(分子量从 31300 下降到 3300 时，横晶温度下降 5℃)。对于大的分子链，在相转变过程中损失很少。这种构象熵少的损失符合在临界成核时低的自由能(或在小的体积时)，并在更高的结晶温度时也如此。对于低分子量部分，基体的形态有从完全的球晶到不完全球晶(如束状球晶)，也就是在填满空间之前，新的结晶优先沿着分叉的辐射纤维方向生长。在这种情况下，横晶区表现出较低的有序性并含有更多的缺陷。特别是对于未分级的聚合物

而言，在这种情况下横晶的生长将表现出更多的无序性。同样，Thomason 和 Van Rooyen (1990)研究了具有不同熔体参数和分子量的两种聚丙烯样品的横晶现象，虽然两个样品都表现出同样的横晶生长速度的温度依赖性，但观察到的横晶的最大形成温度有不同，即低分子量部分为138℃，而高分子量部分为146℃。他们假设对于高分子量材料，其热诱导应力的松弛时间要大。因此，在高温时纤维表面存在着聚合物链的应力诱导取向，从而导致横晶的形成。已经显示在给出的结晶温度下，存在一个最低分子量，低于此分子量将观察不到横晶。

• p. 357 •

然而，这种观点明显与 Lopez 和 Wilkes(1989)报道的结果相矛盾。Lopez 和 Wilkes (1989)是研究碳纤维增强聚对苯硫醚复合材料的，他们发现：在同样的热力学条件下，横晶生成在低分子量的聚对苯硫醚(M_w=32000)中，而在高分子量材料(M_w=63000)中则没有观察到表面成核现象。由于早期的研究显示：对于高分子量的聚合物，本体成核密度较高。所以他们推测因基体中结晶几率的提高，从而导致了高分子量样品中没有横晶的出现。这一观点得到了 Folkes 和 Hardwick(1984)工作的支持，他们发现在聚酯纤维(涤纶)增强聚丙烯复合材料中存在一个分子量的上限点，高于此分子量时横晶将消失。假定成核起始于聚丙烯链末端与纤维的接触点，他们推测所观察到的结果是与分子量上升后导致的链末端浓度的下降。而且，当由于缠结而导致了高分子量链的运动受到限制，它们也不能在纤维表面形成快速结晶。

• p. 358 •

Lovering(1970)观察反式-1,4-聚异戊二烯涂在聚四氟乙烯或铝箔上的实验，注意到一个有趣的现象。他尝试将同一横晶区分配到几个分段的低分子量材料上。他也注意到分子量在 50 000—70 000 之间区域的材料显示出最大的横晶形成倾向。这一观点缓解了支持分子量上限或支持分子量下限的两个相反的观点。分子量分段的观点值得更深入的思考和基于表面张力的分子量依赖性的实验工作(Legrand 和 Graine, 1969)

$$\gamma = \gamma_{\infty} - k \cdot M_n^{-2/3} \tag{8-18}$$

式中，γ_{∞}外推的极限分子量时的表面张力，k是一个正的常数，M_n是数均分子量。正如以前所提到的、基材的表面自由能被认为是影响横晶形成的一个重要的参数。以前曾提到当自由能差的函数最小时非均相成核最容易。这种自由能差的函数依赖于体系中不同组分的表面自由能(基材、熔体和聚合物结晶)。因此，可能存在一个分子量区域，它减少这种函数的值，并导致一个特定组分能在基材上的选择性吸附。

8.4 研究横晶的实验技术

8.4.1 光学显微镜和扫描电子显微镜

因为横晶容易识别，所以光学显微镜(OM)很久以来已经是最广泛使用的实验技术。观察的范围通常是足够以研究典型的横晶区，其厚度在几十个微米范围内。它所需的条件相当简单：由于横晶区具有双折射现象，所以一台光学显微镜要装备正交偏光器和一个高质量的物镜。因为结晶的生长和成核具有很强的温度依赖性，所以还需要配有良好温度控制器的热台。复合材料薄片通常采用下列方法制备：聚合物基体首先通过溶液来浇铸具有

均一厚度的薄片；然后将溶剂蒸发掉，随后纤维沉积在熔融的薄片上。必须注意避免取向的影响和浇铸过程中的应力，因这些均会影响结晶过程。同样应保证其热平衡，避免在薄片表面上产生温度梯度。

Barriault 和 Gronholtz(1955)用偏光显微镜，研究结晶和横晶区域的双折射现象。在实验的误差范围内，他们发现有序性有一个通用值 0.01。通过将此值与理论上球晶的径向双折射的比较，他们得出：在横晶区中聚合物分子链不可能在径向取向。在一个更加定量的水平上，通过光学显微镜的分析，可从横晶生长的速度导出 8.2.2 节中引入的界面能参数。然而，一种典型的光学显微镜的放大倍数和分辨率并不足以识别在纤维表面上的单个成核点。事实上，光学显微镜中看到的这些结晶核是混合结构的，它是从宏观影响得出了有关成核密度以及结晶核可能的特性。因此，最近一些研究运用扫描电子显微镜(SEM)作为表征工具，来获得对成核点处更深入的观察。

· p.359 ·

扫描电子显微镜除提高了分辨率之外，还能对进行力学性能测试中形成的断裂面的观察，以评估纤维与基体界面的粘接质量。Blundell(1989)用 SEM 研究了碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的刻蚀的截面。由于其中非晶态区域被优先刻蚀，所以结晶处呈高亮区。他们发现成核主要发生在纤维表面，产生了像扇子状的半球晶，从而识别了两种类型的成核：一种是分散的成核，它们分布在纤维表面，互相之间没有连接；另一种是在两个非常接近的纤维之间成核(例如夹在两个非常接近的纤维之间一层聚合物薄层)。从面假设成核主要发生在那些由热失配导致的应力较大的区域。从图 8-10 中也可看到：虽然纤维诱导结晶在形态中占有主导，但是成核密度并不足以观察到横晶。最近，Guigon 等(1989)在平行和垂直于纤维方向上，研究了挤拉成型的玻璃纤维增强聚酰胺棒的非均相结晶现象。他们发现：随着观察点至棒中心之间距离的不同，其形态存在明显的差异。在接近棒的轴线处，可以观察到由玻璃纤维引发的球晶生长。估计在这一区域内的表面成核密度为 0.05－0.20 核数/μm^2。在接近棒的表面处，由于应力水平、熔体流动导致的取向以及温度梯度的差异，可观察到横晶的形态。在弯曲实验以后，可观察到横晶与基体之间的分离，而横晶与纤维之间的界面是通过粘接而连接的。这个实验表明由于横晶的存在，必须提高横晶与基体粘接性能。

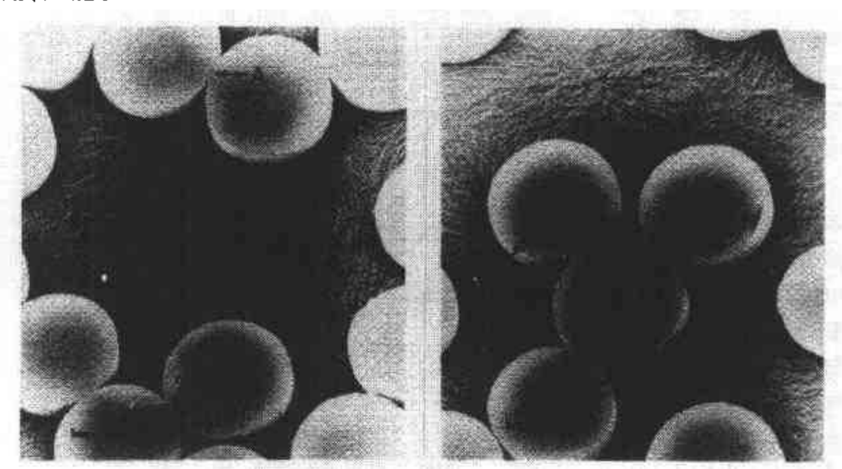


图 8-10 SEM 显示的碳纤维-PEEK 复合材料中纤维表面产生的结晶
(A)热诱导应力较大处；(B)纤维表面的成核现象；(C)从基体中成核

8.4.2　X 射线技术

在早期的横晶研究中，X 射线衍射图案提出了横晶层是有取向性的。各向同性的聚合物样品对 X 射线进行散射，形成衍射环图案，而一个取向的样品将导致弧形图案。通过对具有表面取向平行于样品中轴的聚酰胺 66 横晶薄片的截面进行 X 射线微束分析，Barriault 和 Gronholtz(1955)发现其图案一直具有取向性，并带有在中轴上的氢键的反射。他们得出的结论是：聚合物链平行于表面，而且氢键平行于法向面。Eby(1964)也证实了：在聚乙烯横晶薄片中，分子链的 b 轴主要是垂直于其表面。

X 射线技术的优点之一是能够从熔体外延来区分简单的横晶。事实上，在力学性能测试数据的解释中，重要的是了解在基材表面上 a 和 c 轴是各向同性分布还是具有择优取向。并且，还可以从一个 X 射线衍射图案上，去推算结晶度、平均的结晶尺寸。因而在原理上有可能来估计在各种结晶条件下横晶片的厚度，并观察在基体中这些结晶片的厚度差异。有序的横晶结构的结晶度也能与基体中的结晶度相比较。不幸的是在作者的调研中未发现这方面的研究。

X 射线衍射图案对取向表面层的存在也很敏感。Lovering(1970)显示了反射 X 射线是一个检测横晶现象非常方便和快速的方法，由于非取向材料的结果模糊了所得到的信息，所以在转化过程中，横晶层具有很小或没有影响。横晶强烈地影响着衍射峰的相关强度(图 8-11)。因而 Lovering(1970)建议：有可能通过计算几个所选择峰的比例，来估计横晶的数量。运用反射 X 射线技术，Clark 和 Starkweather(1962)通过对原始薄膜和除去表面层的薄膜进行比较，能够对聚四氟乙烯薄膜的取向横晶分配特殊的反射条件。

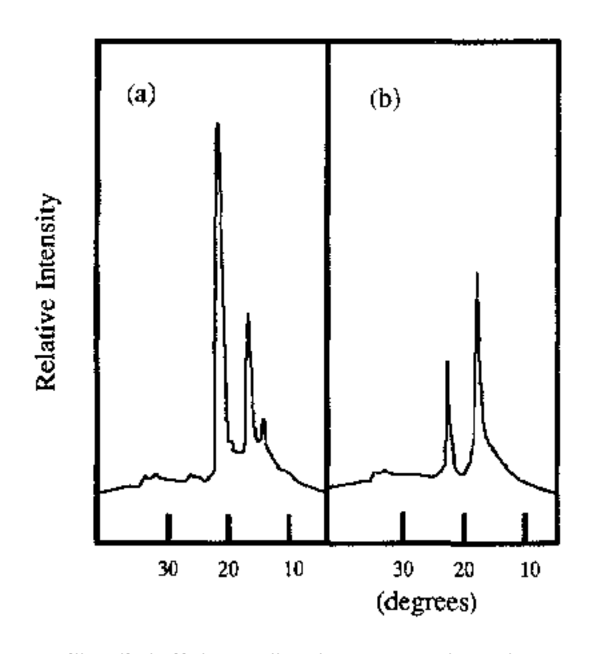


图 8-11　横晶化强烈地影响着反射 X 射线衍射图谱中相对强度
(a)横晶：反式-1，4-聚戊二烯部分；(b)球晶材料

8.4.3 示差扫描量热技术

示差扫描量热技术(DSC)是一种有用的工具,因为它可用于等温结晶的研究和动力学的研究。记录结晶程度随时间的变化用 Avrami 分析可得到成核过程的信息。它可以估计聚合物样品的结晶度,然后与 X 射线分析所得到的数值进行比较。DSC 曲线对异相成核剂的存在也是很敏感的。Kantz 和 Corneliussen(1973)发现:在玻璃纤维增强聚丙烯中结晶放热是双峰,这表明存在两种成核过程。较高的结晶温度(124℃)归结为纤维引起的结晶,而较低的结晶放热峰(117℃)则相应于本体的结晶。Caramaro 等人(1988)以及 Lee 和 Porter(1986)也证明:在结晶前,高温预熔融会导致本体中晶胞的减少,表面诱导结晶会大大地增加。这一结论与 Fitchmun 和 Newman(1970)的 OM 观察的结果相一致。

展示横晶的复合材料薄膜的 DSC 曲线已有研究,但结果之间时有矛盾。最近,He 和 Porter(1988)用 DSC 研究了超高模量聚乙烯纤维增强聚乙烯复合材料中的横晶,观察到在聚乙烯基体上熔融吸热峰(132℃)边有一个肩峰(130℃)。这个肩峰是来自于横晶区的熔融。Matsuoka 等(1968)报道了类似的结果:在铜箔之间压制得到的横晶聚乙烯薄膜中,他们观察到更大的熔点之间差异,约为 5℃,并发现横晶带的熔融热通常比球晶薄膜的低 20%。熔融热的降低暗示横晶带的有序度或结晶度低于通常的本体形态的结晶度。熔点低表示横晶带的晶体变薄。单位厚度 l 的片晶的熔点取决于折叠表面自由能,熔融热和平衡熔融温度见下式:

$$T_m = T_m^0(l - 2\sigma_e/\Delta h_f l) \tag{8-19}$$

初始片晶的厚度取决于过冷度 ΔT(Hoffman 等,1976)

$$l = c_1/\Delta T + c_2 \tag{8-20}$$

式中,c_1 和 c_2 基本为常数。He 和 Porter(1988)也指出:在固定冷却速度实验中,横晶在 124℃产生肩峰,约高于本体结晶温度 2℃。等温结晶实验进一步证实了横晶过程先于本体结晶的发生(图 8-12)。

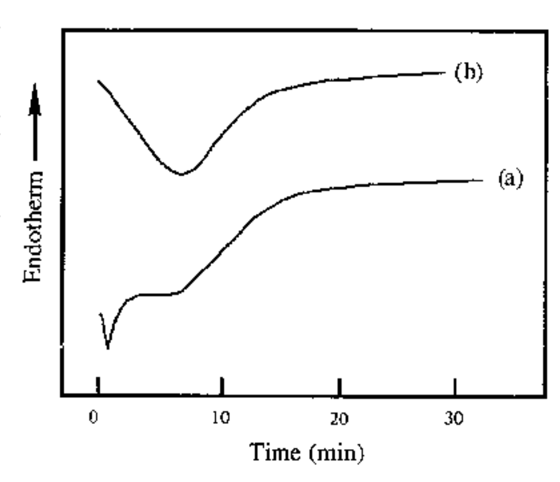


图 8-12 124℃时等温结晶的 DSC 谱
(a)聚乙烯-聚乙烯复合材料(50wt%纤维);
(b)纯聚乙烯基体

因为横晶先于本体成核,即在更低的过冷度 ΔT 时,(8-20)式表明横晶的片晶厚度应大于本体的球晶。因此,横晶带将在本体之后熔融[见(8-19)式],而不是之前。事实上正如所观察的,对这种明显的差异有三种解释。第一,必须考虑这样一种可能性,纤维表面的真实温度低于本体,这是因为纤维的散热性好于基体。因此,纤维表面实际的过冷度大于记录的数据,即 l 事实上低于预测值。因而,熔融时横晶将先于本体球晶消失。第二,假定整个样品中的过冷度是均匀的,但是由于纤维表面晶核相互拥挤,导致片晶厚度的降低。因为纤维表面存在高的成核密度,确实有可能使晶核快

速互相撞击,因而未能达到理论所预测的平衡尺寸。在聚乙烯 聚乙烯复合材料中,确实存在熔体的晶体外延。在纤维表面成核应相对容易,而且拥挤的横晶的厚度会低于预测值。最后,熔点的降低是因为低分子量物质的存在,由于界面自由能的原因,它们会被选择性的吸附。

• p. 362 •

横晶带的结晶度是另一个研究热点。的确,He 和 Porter(1988)已观察到:当纤维比例提高时,即横晶数会增加,从而总的结晶度会增加。这一结果也暗示纤维的存在使得更多的材料产生结晶,或者横晶区本身结晶度的提高。后一种可能性与一种简单的设想相一致,即这一区域因存在拥挤效应,而导致更高的取向度。然而,这与早期 Matsuoka 等人(1968)在熔融热上的发现相矛盾。一种可能的解释是:在横晶成核和生长中,相当多的非晶材料夹在横晶中。因此,总的结晶度是降低的。因界面处存在低分子量材料,而导致熔融热的降低。同时低分子量部分可视为缺陷的链末端浓度高,因而熔融热也会降低。无论如何,仍需要更多的实验数据对这两个具有挑战性的问题得出肯定的回答。

至今,DSC 实验已经被用以分析片晶的厚度和熔融热。然而,DSC 也可用以研究晶体随时间的发展。此类研究是基于 Avrami 方程式

$$l - \chi(t) = \exp(-kt^n) \tag{8-21}$$

• p. 363 •

式中,$\chi(t)$为在时间 t 时结晶材料的比例,k 是给定温度下的一个常数。Avrami 指数 n 值为 0.5—4,它取决于生长的形状(棒状、盘状或球状)、成核模式(同步或零散的)和速度控制过程(界面或散射控制)。为了评价纤维的加入对整个结晶动力学的影响,这是很有吸引力的方法。由于纤维的存在,产生表面诱导成核和限制性的生长,复合材料样品的 n 值不同于纯基体。Avrami 方程式是用以处理等温实验的数据,但也被 Ozawa(1971)用于非等温研究(在固定的冷却速率)。最近,Echalier 和 Davis(1989)研究了玻璃纤维增强聚丙烯复合材料在不同降温速率(从 5℃/min 到 40℃/min)下出现横晶的情况。他们发现 $n=2$(相比较纯的聚丙烯 $n=3$)。然而,他们不能将这一降低归结为生长形状的变化(从球晶到片晶)。应注意到:他们并没有提及横晶结构与本体球晶结构的比例。由生长形状产生的变化对有很多横晶的样品会更显著。这一结果必须有更谨慎地解释,因为当 Ozawa 方法应用于复合材料时,发现与理论有偏差。这里,结晶动力学在高转化点时减慢,n 随温度渐渐增加。对于高比例的结晶材料,实验数据常偏离理论值。这些问题的产生是因为 Avrami 方程式并非为复合材料设计的。因此,未考虑到这类体系中形状的因素。

最近 Billon 等(1989)提出了另一种有趣的方法,他用数字模拟研究空间制约对 Avrami 系数的影响。结晶被模拟成无表面成核的二维薄膜。结果显示:当可用空间减少时,结晶动力学减慢,同时结晶因表面成核而大大增加。这两个现象均引起 Avrami 指数的变化。

8.4.4 动态力学谱

动态力学谱(DMS)是一种很有用的多功能工具。因为它不仅可研究本体性质,如弹性或损耗模量,也可用以观察发生在分子级上的现象,包括分子转变和松弛或化学降解。商品化的仪器可以广泛地对频率、温度和样品形状进行研究,并提供多种试验方法(动态

或稳定态试验，松弛和蠕变试验)，用于不同的材料，如聚合物熔体、刚性固体、复合材料体系、低粘度液体或反应性体系。

• p. 364 •

Matsuoka 等(1968)研究了横晶聚乙烯的分子松弛。他们发现：在所有温度下，横晶结构均显示较高的损耗因子 tanδ。由于模量的弹性部分的增加，这一增加基本上是来源于损耗模量的更高值。他们推测：tanδ 的变化是因为横晶结构中非晶区域数量的增加，以及横晶片层间罕见的、但又不可避免的反应。在 80℃以上，横晶结构也显示出附加的 α′转变，这在球晶中是没有的。他们也注意到在低温区域的明显差异(－80℃至－160℃)。在－140℃时可观察到横晶的 γ 转变。而对本体样品则可看到在－125℃的宽的分散峰(图 8-13)。这一情况的解释是复杂的，因为在此区域中发现的聚乙烯转变相关的性质及机理存在着争论(Boyer，1977)。他们断定：－140℃峰与晶体中的缺陷有关，而－110℃峰是非晶态玻璃区域的次级转变。然而，DMS 的结果不能仅从取向方面来解释。的确，单晶簇的研究已揭示了单晶厚度对松弛峰大小有极大的影响。这一专门的研究没有列入本章的范围内。然而，对这一课题有很好的综述(Ferry，1980)。

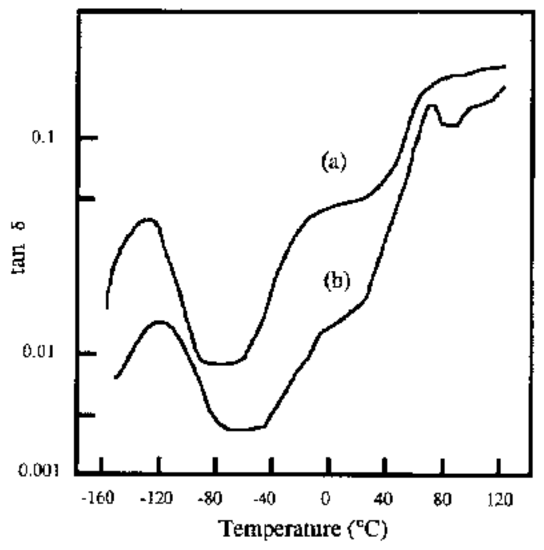


图 8-13　DMS 谱(a)聚乙烯横晶膜；(b)常规球晶膜注意横晶膜中较高的损耗因子 tanδ

最后必须强调的是，可用于横晶的 DMS 数据仅从薄膜得到的。对于纤维增强热塑性复合材料的情况，可以预计由于界面吸附的分子链的受限制运动，会在动态力学谱上产生附加效果。至少，可预测玻璃化转变温度会移向高温，以及此过程的活化能增加。然而，直到实验数据被用于复合材料之前，这仅被认为是一种可能性。缺乏实验数据并不是偶然的，而是在相当程度上揭示了用 DMS 表征横晶时的困难。的确，要使 DMS 结果有意义，横晶体系的行为必须与没有或仅有极少横晶的体系进行比较。这假定横晶区的形成程度可用系统方法控制。如果不必用高纤维含量，也可制作几乎完全的横晶复合材料样品，则如 DSC 等其它方法也将会容易应用。更多的定量研究致力于控制形态的原因，正是为了这些实验的需要。

• p. 365 •

8.4.5　红外光谱

很久以来，红外光谱(IR)一直被认为是聚合物材料研究中有价值的分析工具。因为它可提供关于样品的构造、取向、氢键、分子对称和结晶方式的大量信息。随着傅里叶转变红外光谱(FTIR)的出现，灵敏度比常规分散光谱有了相当大的提高。灵敏度的增加使我们可测定低信号强度的表面区域或很薄的吸收材料。FTIR 对表面层的研究特别有用。因为运用此特殊技术，可以探测表面区域的预计厚度，或得到基材上吸收物体的特定取向。而且这些技术可用于定量分析。

Luongo 和 Schonhorn(1968)用衰减全反射光谱(ATR),表征成核于不同基材上的聚乙烯表面区域。通过使用 ATR 技术他们选择性地探测表面区域(≈2μm),从 720cm⁻¹和 730cm⁻¹的结晶带强度之比 $R_{720,730}$,可测定表面区域的结晶度。他们发现,在高表面能物质(金)上成核的聚乙烯薄膜,其表面区域的结晶多于成核于低表面能物质(聚四氟乙烯)的薄膜。通过研究 $R_{720,730}$对 IR 光谱与表面入射角的从属性,他们还能揭示:在聚四氟乙烯上成核的聚乙烯薄膜具有较高的取向度。另一技术称为发射吸收光谱(RAS),已被 Nguyen 和 Ishida(1986)用以研究退火的聚醚醚酮膜和石墨物质界面的取向度。对于无规则取向的薄膜(淬冷的),没有观察到特定的取向。然而,运用平行的偏振光,可观察到当退火后产生取向时,羧基伸缩振动的频率和芳香族 C—H 面外振动渐渐消失。在这一特例中,发现结晶聚合物链的取向垂直于基材,这在表面诱导结晶中均极少观察到。它是假定分子间作用强于分子链与基材之间的相互作用。IR 也可用以表征有横晶的聚偏氟乙烯膜,以及单轴取向及双轴取向膜的取向变化。

• p. 366 •

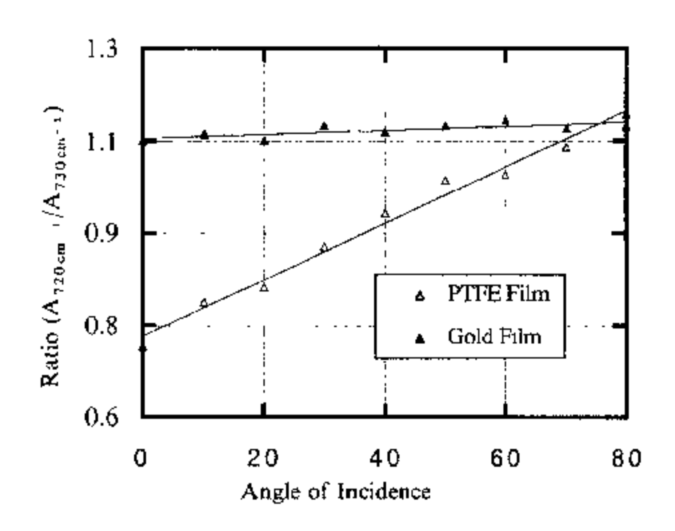


图 8-14 ATR 光谱可作为检测表面取向的方法(聚乙烯在金和聚四氟乙烯上结晶),对取向结构的特性 $R_{720,730}$依赖于入射角

8.5 横晶对纤维增强复合材料力学性能的影响

横晶区的存在预计由于其较高的成核密度,可提高纤维与基材界面的粘接,以及由于片晶的取向而导致界面相的力学性质的提高。然而,涉及这一论点的文章很少。有关力学性能的报告少的原因已在 8.4.4 节中提及。为了提供确切的答案,具有球晶基体形态的样品必须与含有大的横晶的典型样品进行比较。

总的说来,那两种样品可能在不同的结晶温度下制备,并保持着其它所有的参数,如增强剂的百分比。然而,这种比较不可能有效,因为当通过改变结晶温度来诱发横晶时,本体中球晶的平均尺寸和片晶的厚度也被改变了。由于这两个参数均会影响力学性能,因而不可能将性能的提高仅归结为横晶区的存在。如果要使这种实验成功,必须对一个完全横晶的样品与无横晶的样品做比较。一种可能性是将纤维尽可能的靠近,以达到仅使横晶生

长。然而，较高纤维的含量相应地减少了所研究横晶的数量。带来的危险性是试验纤维的体积效应，而不是横晶的影响。这一结论解释了为什么形态控制具有决定性的影响。由于界面粘接对横晶区的形成程度的依赖性很小，所以上述问题对界面相的研究的影响大于单纯界面的研究。

8.5.1 高聚物与基材界面的粘接

这一领域早期的工作大部分由 Schonhorn 和同事们(1964，1968)完成的。他们广泛地研究聚乙烯与不同基材的胶接，发现表面层的形态严重地影响着胶接强度。在一个聚乙烯与铝胶接试样的简单剥离试验中，发现相当厚的一层聚乙烯被粘在基材表面。光学显微镜显示这一层中包含了横晶结构。在选定的温度下，横晶层的厚度随胶接制备时间而增加。后来，Schonhorn 和 Ryan(1968)研究了环氧粘合剂 聚乙烯薄膜 环氧粘合剂的片材的粘接情况。结果显示，如果聚乙烯膜中曾经存在大的横晶表面会大大增加粘接强度。从他们的工作中可看出：横晶层的主要影响是改善所期望的性能，而不是提高自身的强度。的确，当没有横晶区的存在，会形成很弱的边界层，从而大大降低胶接的预期质量。横晶通过扩展基体至表面区域的本体性能，以阻止不利因素的影响。如果横晶带受到损伤，这一保护作用将消失。Schonhorn 和 Ryan(1968)发现通过活性物质交联表面层，可得到类似的结果。他们用横晶层的行为与交联层行为进行类比，解释了增强的粘接强度。由于大量的表面成核，在表面的链段之间存在着激烈的竞争。因此可以推测相当多的分子链发生缠结，这些缠结的效果非常类似于交联。

• p. 367 •

其它研究人员也指出横晶可能对增强胶接强度有贡献。Hsiao 和 Chen(1990)用单丝的微观剥离试验，测量横晶对剥离力的影响。他们制备了有横晶与没有横晶的单根碳纤维增强的聚醚酮酮(PEKK)样品。横晶采用两种方法制成：用晶胞尺寸类似于 PEKK 基体的物质涂在纤维上，以及将纤维末端浸入水浴中，以在纤维表面形成温度梯度。第一种情况下，横晶区的存在使剥离强度增加了 20%，而第二种情况下，可增加 30%。然而这类试验的一个问题是测量的不准确性相当高(35%)。Hsiao 和 Chen(1990)也发现当纤维体积增加时横晶的实际作用会下降。当纤维体积增加时，纤维之间的距离急速下降，横晶带变薄，因而在常规样品与横晶样品之间的差异越来越小。

至今，粘接一直仅从直接在纤维表面所发生的角度进行考虑。然而，根据一些最近的研究，最重要的现象可能发生在远离表面处，如在基体与横晶的界面处。最近，Guigon 等人(1989)用 SEM 研究了玻璃纤维增强聚酰胺复合材料，发现弯曲试验后的破坏除了发生在纤维与基体的界面外，还发生在基体与横晶区的界面上(图 8-15)。这第二个界面

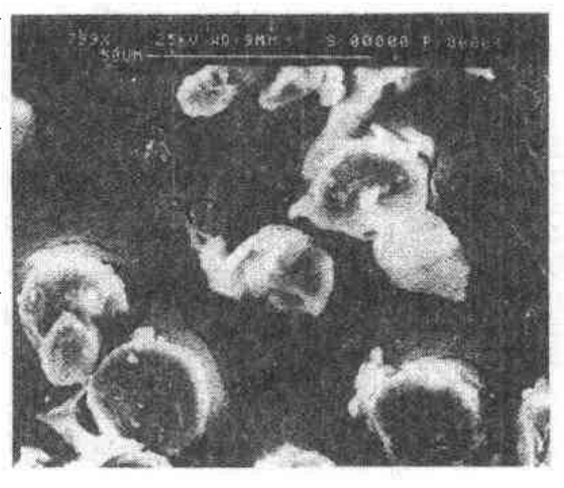


图 8-15 在聚酰胺 玻纤复合材料中，断裂发生在横晶与本体的界面处，而不是纤维-横晶界面。这种现象可提高纤维表面的粘接

直被普遍地忽视。图 8-16 显示了包含这一界面的纤维增强复合材料体系的更完整的图像。早期 Lee 和 Porter(1986)做过类似的观察,他们研究碳纤维复合材料中 PEEK 的结晶行为,也测量了 PEEK-碳纤维复合材料的横向拉伸强度。结果显示,高度表面成核的样品具有的横向拉伸强度远大于从假定无界面粘接的模型预计的强度,断裂韧性也大幅度地增加。这些结果很精彩的解释是基于 Keith 和 Padden(1963)提出的理论。

· p. 368 ·

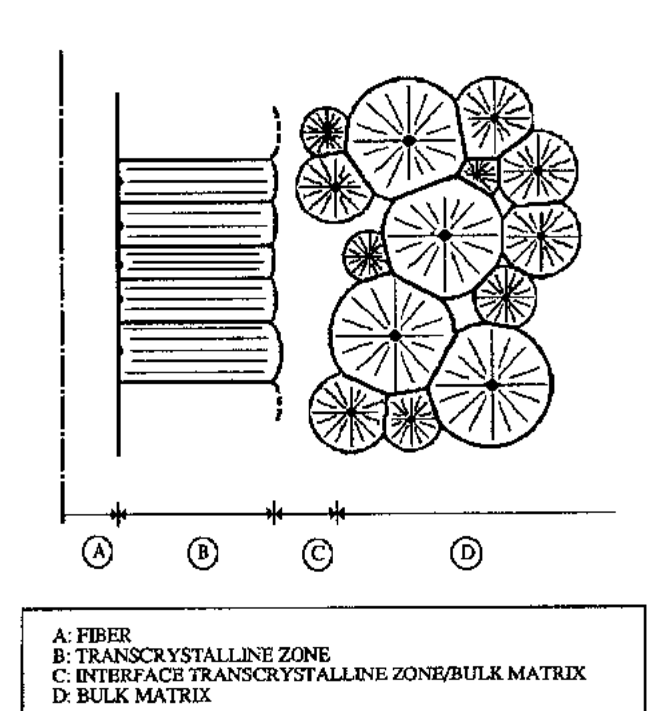


图 8-16　纤维增强半晶热塑性体系

Keith 和 Padden(1963)认识到聚合物熔体包含了可作为杂质的大量缺陷:无规立体构形的物体、接枝和缠结的分子和链端。他们证明:在结晶过程中,这些杂质会扩散而离开晶体生长的前缘。最后,在生成的球晶互相接触的区域,那些杂质的浓度变得非常高。因此,一些非晶材料仍然被封闭在球晶之间,这一不良的结晶区成了聚合物样品中的弱点。这一现象在纤维增强复合材料中是很重要的。如果基体成核占主导地位,非晶杂质累积在纤维与基体界面上,形成一个弱层,而导致粘接不良。然而,如果表面诱导成核更为有利时,横晶生长的前缘会推动这些杂质远离纤维的表面。同时,球形结晶在基体中产生,也倾向于排除这些杂质。结果是在横晶区与基体界面处非晶材料的浓度大大高于样品中的其余部分。从而在这里形成薄弱区域。因此,横晶通过向基体方向移动薄弱的边界层,而增强了纤维与基体的粘接。

· p. 369 ·

Krantz(1971)指出半结晶聚合物基体的复合材料性能的提高在数量级上大于那些非晶态的聚合物基体。前面的讨论已经表明:这种影响大部分来自于横晶的结果。Kardos(1973)甚至提出:在难以结晶的工程塑料中,优先在界面形成结晶是主要的。在这后一种情况下,退火对引发结晶有着很大的影响,它仅次于增强剂。

8.5.2 横晶的力学性质

在生成横晶的聚合物基复合材料中，层板的特殊取向会影响其力学性质。同样，由于在聚合物与基材界面处分子链的不同运动，可预示会导致分子松弛的变化(大小和温度)。横晶结构是高度的各向异性，这意味着横晶的力学性质也是各向异性的。因此，在比较不同的研究者获得的结果时，应特别注意相对于测试方向的横晶晶片的相对取向。

Kwei 等人(1967)研究了在聚乙烯和聚丙烯薄膜中取向的横晶区对动态杨氏模量 E 中的实数和虚数部分的影响。通过改变薄膜的厚度能够变化横晶材料与普通球晶材料之间的比例。最终，在薄膜厚度降低一定程度时形成完全的横晶。这些结果可用一个模型来解释，它是横晶带和本体区域产生了平行于施加应力方向上的响应。他们发现当厚度降低时模量会渐渐地趋于一个恒定值，它相当于横晶的模量值(图 8-17)。这种厚度的影响并不是人为的，因为在对于非晶的环氧树脂体系的一个相同实验中，随着厚度的降低，薄膜的性质并未改变。对于聚乙烯和聚丙烯的横晶薄膜，可注意到弹性和损耗模量值的两倍至三倍的增长。

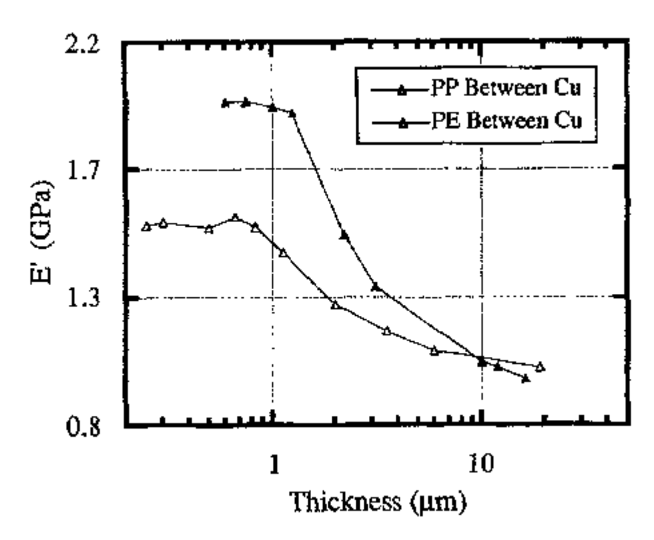


图 8-17 杨氏模量实部 E' 与聚烯烃薄膜厚度的依赖关系。当厚度降低时模量值趋于最大值，此值对应于纯横晶薄膜的模量值

• p. 370 •

当进行剪切性质测试时，在横晶带和普通球晶之间，没有观察到剪切模量 G 的明显差别(Eby 和 Colson，1966；Crissman 和 Passaglia，1966)。这种现象可用下列内容来解释：什么是剪切实验中最弱成分的响应？即基体本体；以及横晶区和基体对应于应变是平行时。在拉伸实验中，所测试的是最强成分的响应；相对于应变，横晶区和基体是串连的。因此，即使横晶片是垂直于纤维的取向，由于它们在纤维周围也呈单一的分布，所以存在一种随机的影响，减少了各向异性。在剪切实验中，当应变垂直于纤维的方向时，这种影响趋于减少取向结构与非取向结构之间的差别。

力学松弛的大小受取向结构的影响。Eby 和 Colson(1966)，以及 Crissman 和 Passaglia (1966)均发现：在取向的聚乙烯薄膜中，当 β 和 γ-松弛过程基本不受影响时，α 松弛会降低(在室温以上的松弛)。然而，当其样品中结晶片的厚度受到结晶温度和退火温度的影响

时，很难将这种影响主要归结为取向的影响。如前面提到的(8.4.4节)，结晶片的厚度会影响松弛峰的大小。

可能具有实际意义的是横晶的另一个性质，即塑性形变的模式。尤其特别的是：当应变平行于纤维的方向时，可看到横晶区的断裂伸长率与本体球晶的不同。Campbell 和 Qayyum(1977)特别提出：横晶化通过对纤维成颈行为的抑制作用，从而会导致断裂伸长率的提高。事实上，成颈将会使片晶沿 a 轴向进一步延伸，但这是几乎不可能的。因而，他们假定在界面处的应变通过沿 c 轴方向横晶晶片分离来进行适应(对横晶而言是沿着纤维的轴向)。这种形式会延迟断裂的影响。

8.6 诱导时间方法

从 8.4 节的实验技术和 8.5 节的力学性能，可以清楚地看出：如果有可行的一些方法来控制横晶形貌的形成程度则横晶的研究将会更容易和获得更重要的结果。而且，这样的方法应有一些理论基础。然而，对于纯的横晶系统，现有的非均相成核理论有一个非常实际的限制，这是因为大量的球晶在界面上成核，成核的速率无法测量，因而无法获得 $\Delta\sigma$ (8.2.2 节)。这一困难可以解释为什么用经典的理论对横晶形成过程的高能化进行表征时被看成是唯一主要的研究(Chatterjee 和 Price，1975c)。在这一节中，将基于诱导时间提出了一种转换的途径，因为这种方法能帮助更定量地表征横晶的形成，所以详细地进行表述。

• p. 371 •

8.6.1 理论基础

在 8.2.2 节中，8-5 式表述了非均相成核的温度依赖性 I。I 表示为单位时间和体积内结晶核的数量。在等温实验中可预测一个常数值。因此，成核过程从 $t=0$ 开始计时，在显微镜下观察一个给定体积中的结晶核的数量与时间应呈线性关系。然而这种影响并不是观察到的典型现象。在大面积成核现象发生以前，存在某个停滞的过程，从而观察到 S 形的曲线(图 8-18)。这种停滞过程经常被称为诱导时间 t_i，并被定义为成核曲线的时间轴上的截距。如同与温度的关系一样，I 与 t_i 存在相同变化的曲线。然而，这些变量在变化的方向上是相反的。当过冷度下降时，临界结晶核的尺寸会变大，而使形成一个稳定结晶核所需的时间上升。在相同的时间内，成核速率会下降。因此，直觉上可假定诱导时间与成核速率有关，并且在体系的能量学上运用相同的信息。

即使在纤维表面不能区分单个球晶，由于仍能记录大面积成核发生的时间，这种关系特别适用于表面诱导结晶的情况。因为结晶核的绝对数量是非常重要的，可观察到的转变将是突变。因此，如果能发现一种方法去关联 I 和 t_i，可获得 $\Delta\sigma$ 值，而 I 是不能被测量的。由于 I 与 t_i 呈反比例关系，Ishida 和 Bussi(1991b)提出两个变量的乘积是一个常数，即

$$I(T)t_i(T) = K = \text{constant} \tag{8-22}$$

这种关系存在边界条件。对于无限长的结晶核(非常低的过冷度)，当成核速率几乎是零时诱导时间趋于无限大，但这两个参数的乘积仍为一个恒定的常数。相反，对于几乎中等成核过程(非常高的过冷度)，当诱导时间趋于零时，成核速率趋于无限大(图 8-18)。

• p. 372 •

运用(8-22)和(8-9)式,以 $\ln I+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)^2]$ 做图或以 $\ln(1/t_i)+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)^2]$ 做图将是具有相同斜率 K_t 的线性曲线。如前所述,K_t 与 $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$ 有关。因此,从横晶出现的诱导时间的温度依赖关系将可导出 $\Delta\sigma$。对基体本身的经典成核速率理论研究将可导出 $\Delta\sigma'$,并从该值,可得出(8-4)式中定义的比值 A。Goldfarb(1980)首次建议 $\ln I+\Delta\varphi(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)^2]$ 做图,但他没有提出任何的修改方法。Ishida 和 Bussi (1991b)提出了基于 Zeldovich-Becker-Doring(ZBD)成核理论,对(8-22)式进行了理论上的修正(Zeldovich,1942;Becker 和 Doring,1935)。

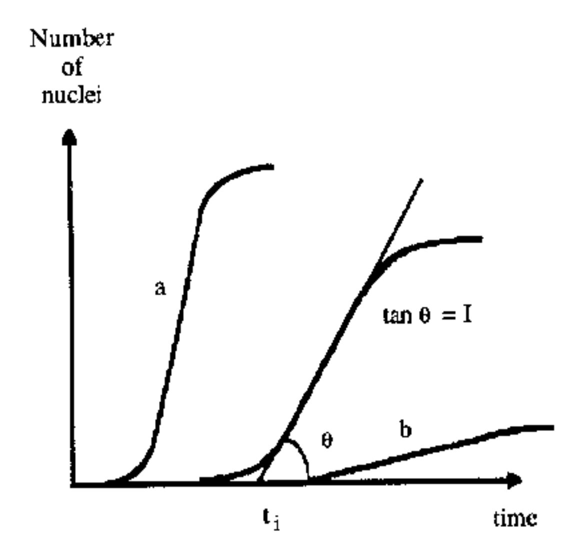


图 8-18 成核速率 I 和诱导时间 t_i 的定义

(a)快速成核 $I\to\infty, t_i\to 0$;(b)慢速成核 $I\to 0, t_i\to\infty$

所观察到的诱导时间是什么?早期推导的成核速率是一种稳态的成核速率。它假定在考虑的结晶温度,存在一个亚临界结晶核的平衡尺寸分布(晶胞)。根据 Frisch(1975)所用的表示法,$f(g,t)$ 表示为在时间 t 时尺寸为 g 的晶胞的分布函数。如同 Wunderlich (1976)提出的那样,这种分布可表示成一种指数式衰减(图 8-19)。由于大晶胞的存在需要更大的自由焓,因而在熔体中可发现更多的小晶胞。在一个等温成核实验中,一般地将样品从 T_i(远高于平衡熔融温度的初始熔融温度)快速冷却到 T_c(结晶温度)。诱导时间 t_i 是从温度 T_i 时的初始稳态分布 $f_{s,T_i}(g,0)$ 达到温度 T_c 时稳态分布 $f_{s,T_c}(g)$ 所需的时间。运用 ZBD 成核理论,Frisch(1957)导出

$$t_i(T)=\frac{\int_0^G[f_{s,T_c}(g)-f_{s,T_i}(g,0)]\mathrm{d}g}{I(T)} \tag{8-23}$$

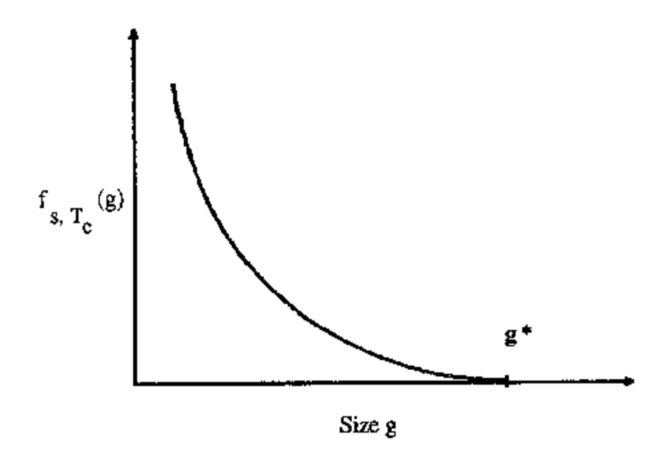


图 8-19 在一个给定温度下,亚临界晶核的稳态分布与尺寸之间的函数关系

其中 G 是不可分解晶胞的尺寸(如 8.2.2 节所定义,G 略大于临界结晶核的尺寸 g^*)。ZBD 理论是从自成核的概念演变而来的,其中自成核的概念是指从熔体自身产生结晶核,然后生长且结晶。部分熔化、高分子量的晶体可做为自成核的种子。然而,如果下列的概念被引入计算中,这种理论可被用以非均相成核体系。

对于非均相成核的情况,假定亚临界结晶核始于基材的表面或熔体中不均匀物。由于晶胞在外表面生存比在自身熔体上更加容易,所以这种假定要修正。对于横晶的情况,假定除了在熔体上之外,亚临界结晶核还会在纤维表面优先生长,但是由于基体与纤维之间存在特殊的近似,这种假定要进行较大的修正。因此,如果假定非均匀物的浓度在整个研究温度范围内是常数,可写成

$$\int_0^G f_{s,T_c}(g)\mathrm{d}g = \text{constant},\ T_c \in [T_1, T_2] \tag{8-24}$$

(8-24)式基本上表示了从一个温度到另一个温度时,尺寸为 g 的晶胞数目可随之变化,但是由于熔体中存在一个固定的非均匀物的数目,所以导致的稳定结晶核的总数是一个常数。这是相当于一个可能情况的标准化条件。第二个假定是在初始温度 T_i 存在

· p. 373 ·

$$f_{s,T_i}(g, 0) = 0,\ g \in [0, G] \tag{8-25}$$

当 T_i 远高于 T_m^0,以及在这个温度下将熔体保持足够的时间时,这个假定是有效的。这就意味着在温度 T_i 时,没有晶胞能在熔体与非均匀物的界面上生存。运用这两个假定,(8-26)式可导出如下关系:

$$t_i(T) = \frac{\int_0^G [f_{s,T_c}(g) - f_{s,T_i}(g, 0)]\mathrm{d}g}{I(T)}$$

$$= \frac{\int_0^G f_{s,T_c}(g)\mathrm{d}g}{I(T)} = \frac{\text{constant}}{I(T)}$$

因此,

$$I(T)t_i(T) = K \tag{8-26}$$

ZBD 理论最初是用以研究气体的相转变。在研究气体非常快速膨胀过程中液滴的凝固时,Kantrowitz(1951)提出诱导时间与过饱和度的第四能量呈相反的变化,而它对应于在聚合物成核实验中过冷度。然而,这一关系式是对于非常小的诱导时间(0.1μs)的情况下推导出的。尽管如此,Magil(1962)用一个普通的相同类型的表达式,来研究尼龙 6 的非均相结晶行为

$$t_i = k(T)^{-n} \qquad k, n = \text{constant} \tag{8-27}$$

他依赖于初始的熔化温度和最终的结晶温度,得出:当 $n=3$ 和 $n=7$ 时,8-27 式能很好地符合。然而,k 和 n 没有物理概念,因而无法建立它们与表面自由能参数之间的关系。

应该注意到:由于一般情况下成核速率可以测量,所以有关将诱导时间作为获得成核过程中能量信息的方法,在文献中很少提到。然而,另一个有用的参数是结晶的半形成时间,过去是用以研究液滴实验中均相成核现象(Gornick 等人,1967)。非常有趣的是:在这种情况下建立的成核速率与结晶半形成时间之间关系的方程式,是仅从结晶液滴的一个固定数目推导而来的。它是一种假定,类似于与(8-22)式的建立。

8.6.2 理论的应用

· p. 374 ·

理论分析方法的目的是要对纤维表面的非均相横晶成核现象中获得自由能差值函数 $\Delta\sigma$ 的值。然后，将 $\Delta\sigma$ 与熔体体系中基体的自由能差值函数 $\Delta\sigma'$ 进行比较。通过这种方法，可以不考虑温度的影响，来确定何种成核现象占主导地位。进而可以定量地比较某个给定纤维对于不同的聚合物的成核能力。

· p. 375 ·

确定 $\Delta\sigma$ 的第一步包含了一个经典的生长速度的研究。即使运用于横晶的分析，它也不存在任何的困难。一旦在纤维表面的成核现象发生，在基体中或在横晶区中的生长几乎采用相同的方式进行。因此，可以运用(8-11)式来计算横晶生长速率的数据，而且计算得到的 $\sigma\sigma_e$ 数值应不依赖于所研究结晶的类型。虽然如此，但至今 Thomason 和 Van Rooyen (1990)，Ishida 和 Bussi(1991a，b)仍未给出进一步的横晶生长速率的数据[Chatterjee 和 Price(1975b)首次观察到两种典型的生长速率，但这只是对于单一的温度测量情况]。横晶生长的前缘厚度一般地随时间的增长而线性地提高。由于只有单一的生长前缘被观察到，所以横晶区的测量将是非常方便和精确。当瞬间地集中在分析生长前缘时，这意味着生长速率非常重要时，这种优点显得尤为突出(高度过冷的情况)。

· p. 376 ·

由于聚乙烯的球晶生长方面的大量数据可用来比较，Ishida 和 Bussi(1991a)选择它作为基体。此外，约在 127℃时，聚乙烯表现出在生长过程中的一个转变点(Hoffman 等，1976；见 8.2.2 节中的图 8-5)。同样，可以通过测量横晶生长速率来认识这种转变的能力。对于本体球晶，可以通过形态的观察来确定这一特定的区域。在高温时可观察到轴晶，但在低温时它会消失。轴晶是一种不完全的球晶，具有较厚的厚度以及更多的分枝，它具有区域 I 行为的特性。然而，这种形态上的变化在横晶区中并未发现。一旦横晶生长速率被记录成一个温度的函数，其分析的数据将如 8.2.2 节中给出的形式。对于聚乙烯-聚乙

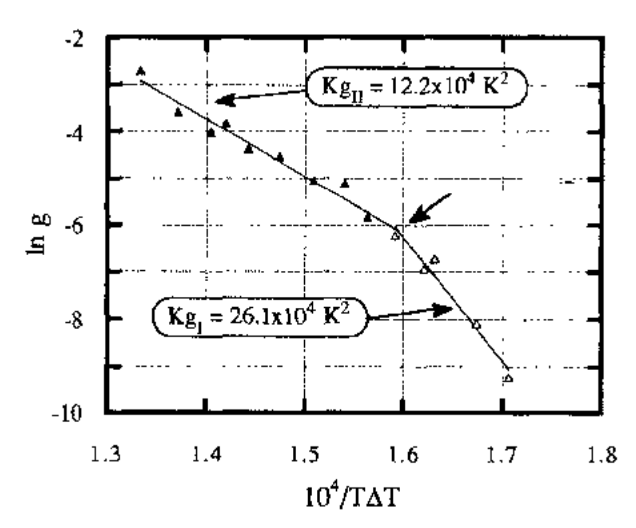


图 8-20 聚乙烯-聚乙烯复合材料的横晶生长速率分析，lng 对 $1(T\Delta T)$ 做图，箭头显示了生长方式的变化

烯复合材料，lng 对 $1/(T\Delta T)$ 做图，如图 8-20 所示，在最初的 10 个温度点上表现出区域 Ⅱ 行为。从曲线的斜率，可以计算 $\sigma\sigma_e$ 约为 $1.38\times10^{-3}J^2/m^4$。对于本体球晶进行其它独立的估算，其 $\sigma\sigma_e$ 报道的平均数值约为 $1.31\times10^{-3}J^2/m^4$，这两者之间具有很好的吻合性。同时生长区域的变化也被注意到了。127℃处存在一个转折点，在更高的温度时生长速率的数值可被认为是遵循区域 Ⅰ 的行为。事实上，如同理论上所期望的那样，用这些数据点计算出斜率约为区域 Ⅱ 数值的两倍。在聚乙烯纤维增强聚己内酰胺复合材料的进一步研究中，Ishida 和 Bussi(1991b)发现：当结晶温度降低时传导作用占主导地位，而横晶生长速率已经达到最大值(图 8-21)。在更高的过冷度时，熔体粘度会更大，因而导致聚合物分子链更难地沿横晶生长的前缘来分散。在本体球晶的常规生长速率研究中，并未得出这种影响(Phillips 等人，1989)。在高温时自由能控制着生长的过程而不是传导作用。

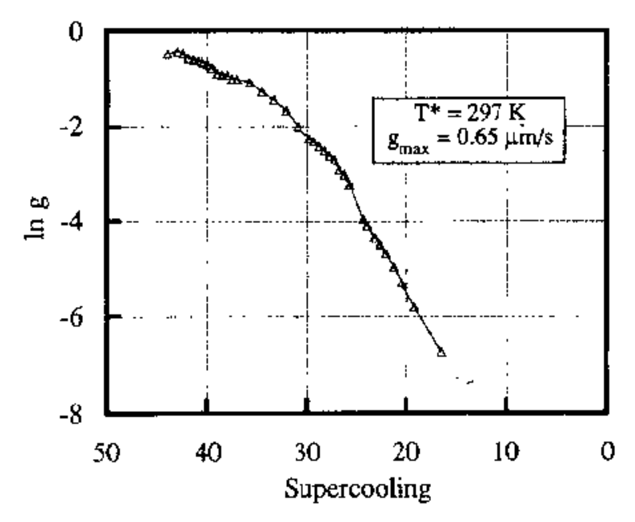


图 8-21　聚己内酰胺-聚乙烯复合材料横晶生长速度分析。当过冷度增加时，传导成为主导，并且在温度 T^* 时生长速率达到最大值 g_{max}

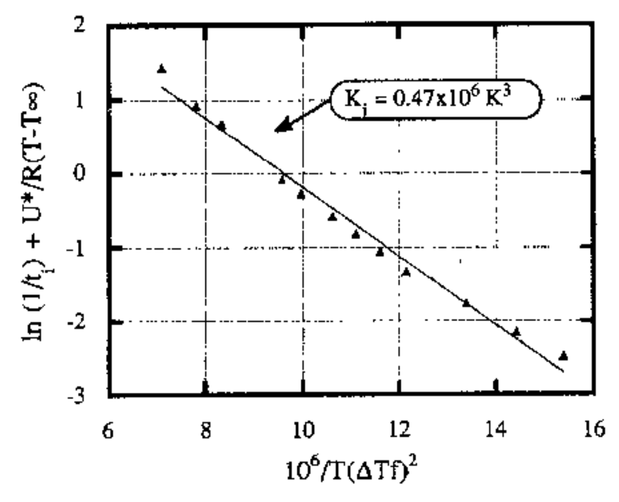


图 8-22　从温度对诱导时间的依赖关系，可确定自由能差值函数的值 $\Delta\sigma$

在研究生长速率的实验过程中，也报道了横晶出现的诱导时间。如同上一节所显示的那样，这种时间对于体系的能量和成核速度具有相同的信息。$\ln(1/t_i)+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)^2]$ 做图，其曲线应为一条线性的曲线，其斜率正比于 $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$，从中可得出 $\Delta\sigma$。图 8-22

显示了这种曲线。然而，有人希望对于同时可测量诱导时间和成核速率的体系，测验 8-22 式的有效性。在他们的工作中，Ishida 和 Bussi(1991b)选择了聚己内酰胺基体作为测试体系，因为它具有 $\Delta\sigma'$ 的估计值(图 8-23)。他们注意到诱导时间的数值对于熔融历史的敏感度较小，而对于成核速率的敏感度较大。他们的数据显示：$\ln(l/t_i)+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)^2]$ 作的图与 $\ln(l/t_i)+\Delta\varphi/(kT)$ 对 $1/[T(\Delta Tf)^2]$ 作的图具有相同的斜率，从而指出 8-22 式对所测试的聚合物是有效的。因此，对于横晶体系而言，诱导时间数据与成核速率数据之间互换性的概念似乎是有根据的。

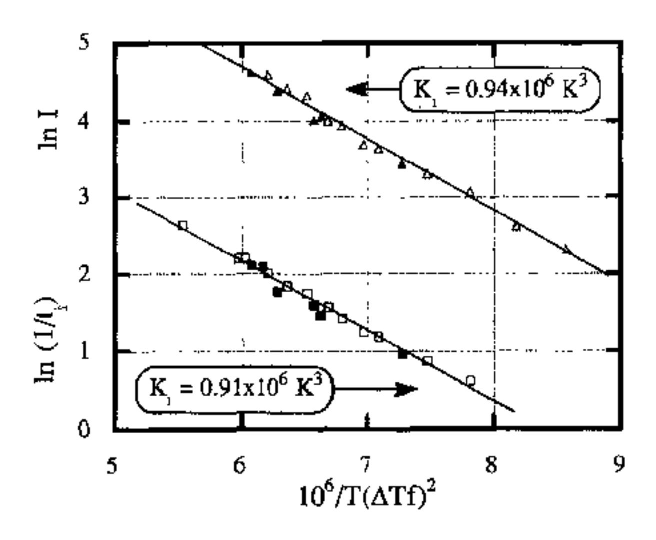


图 8-23　聚己内酰胺熔体的诱导时间方法与成核速率方法的比较。由(8-22)式提出的这两种曲线具有相同斜率的建议对所分析的聚合物是可行的

Chatterjee 和 Price(1975c)也用表面成核速率归纳出了 $\Delta\sigma$ 和 $\Delta\sigma'$ 数据。在他们的研究中，他们不得不用部分横晶体系进行研究，以达到在基材表面区分单个球晶的目的。他们的结果与 Ishida 和 Bussi(1991a,b)的相同，如表 8-2 所示，其中运用了 8.2.2 节中引入的特征参数 A。

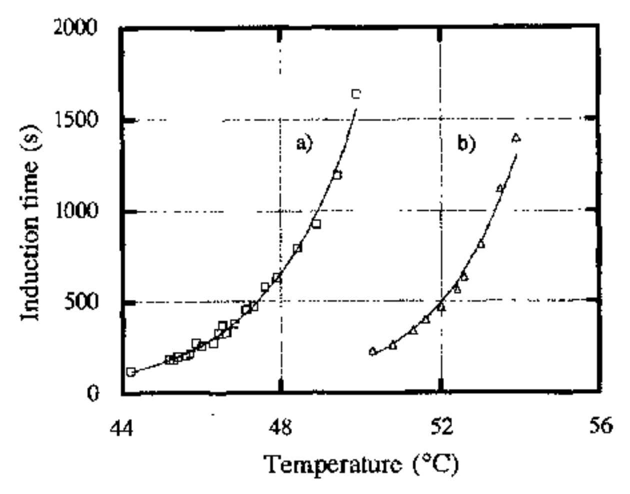


图 8-24　诱导时间的温度依赖关系

(a)大面积本体成核；(b)横晶化[聚己内酰胺-聚乙烯复合材料]在同一诱导时间，每个过程的对应温度有较大差别

表 8-2 对所观察到的形貌与用(8-4)式求用 A 参数值相比较的结果

聚合物/基材	$A=\Delta\sigma'/\Delta\sigma$	形貌
聚丁烯-1/聚苯乙烯(膜)	0.5	球晶
聚丁烯-聚丙烯(膜)	0.6	球晶
聚乙烯/聚乙烯(纤维)	1.3	横晶
聚ε己内酰胺/聚乙烯(纤维)	2.0	横晶

可以发现对于真正的横晶体系，优值 A 是大于 1 的。当对于每一个过程的诱导时间成为结晶温度的函数时(图 8-24)，熔体中非均相结晶与纤维表面的成核能力的差异是相当大的。当将它与横晶生长速率数据相关联时，这种程序可用来预测和控制其形态。如果选择图 8-24 中 52℃，横晶将约在 500 秒后出现。但对于相同温度，若要在本体中产生大面积成核现象，其诱导时间会趋于无限大，这显示出成核速率可以忽略。对于这一特定温度，横晶在基体中也能无限地生长。因此，有可能不用高含量的增强体，制备出完全横晶的样品(图 8-25)。前面已经强调了为何对这种样品感兴趣的原因。

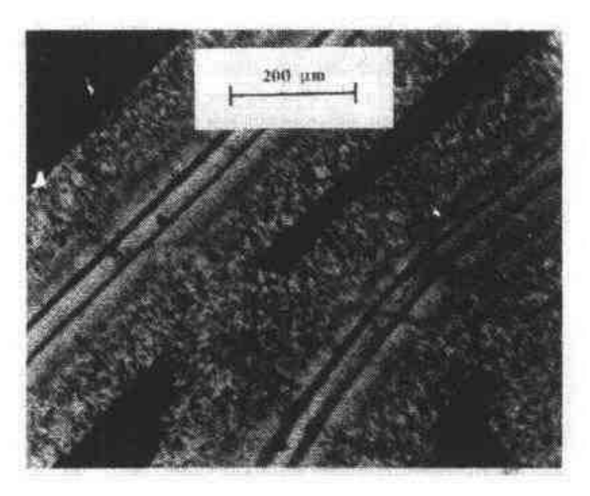


图 8-25 低纤维含量的高横晶薄膜的生长[52℃，经 20h 以后的聚己内酰胺-聚乙烯复合材料]

8.7 结论和概要

虽然许多年来，横晶已经在聚合物薄膜中观察到，但是在纤维增强半结晶热塑性复合材料中，它仍是一个相当新的概念。回顾 8.9 节中的例子，可以确认在这一领域中的研究工作不长于 5 年。

已有确实的证据表明：横晶可以提高纤维与基体界面的粘接以及界面的力学性能。横晶通过阻止在纤维表面形成弱的结合区，来增强界面的粘接性，这种弱的结合区可以视为它含有不纯物，不能产生结晶。横晶的生长将这些不纯物推离纤维的表面，向基体延伸。粘接性能的提高也是一种固有的性质，可以假定在成核过程中这种现象的存在促使了链的缠结，它可视为对纤维的交联。同时也发现横晶具有很高的杨氏模量。然而，这种力学性能的增加依赖于横晶相对于应变方向的取向。

这些正的影响提供了在实际应用中指导横晶的形成。这里建议几个方法：用一种物质涂敷在纤维表面使之成核参数与聚合物基体相匹配；纤维表面的化学处理以创造合适的

表面能状况；选择合适的结晶温度和纤维的机械处理，以提高韧性以及提供潜在的成核位置等。许许多多的问题值得更深入的研究，它们包括：测定横晶区的相对结晶度如同对基体球晶一样、横晶中片晶的厚度（以及结晶温度对其厚度的影响）。我们也需要更多的实验数据来归纳横晶区对力学性能的影响程度（如是否存在最优的厚度？）。

最近的理论发展暗示：有可能用定量的方法来比较各种聚合物与基材对的成核能力。最后，对于横晶成长速率的温度依赖性和诱导时间的了解，有助于控制横晶的结晶程度，以制备所希望形貌的样品。

8.8 致　　谢

本工作得到了海军研究部门的部分支持。

8.9 参考文献

Barrett, C. S. (1952), *Structure of Metals*. New York: McGraw-Hill, p. 510.

Barriault, R. J., Gronholz, L. F. (1955), *J. Polym. Sci. 18*, 393.

Baukema, P. R., Hopfinger, A. J. (1982), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 20*, 399.

Beck, H. N. (1967), *J. Appl. Polym. Sci. 11*, 673.

Becker, R., Döring, W. (1935), *Ann. Physik 24*, 1935.

Bessell, T., Shortall, J. B. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 2035.

Billon, N., Monasse, B., Haudin, J. M. (1989), in: *Annales des Composites:* Association pour les Matériaux Composites (Ed.). Paris: Edition Pluralis, p. 117.

Binsbergen, F. L. (1973), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. 11*, 117.

Blundell, D. J., Crick. R. A., Fife, B., Peacock, J., Keller, A., Waddon, A. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 2057.

Boyer, R. F. (1977), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Suppl. Vol. II. New York: Wiley, p. 745.

Burton, R. H., Day, T. M., Folkes, M. J. (1984), *Polym. Commun. 25*, 361.

Caramaro, L., Chabert, B., Chauchard, J. (1988), *C. R. Acad. Sci. Paris 306, Série II*, 887.

Campbell, D., Qayyum, M. M. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 2427.

Chatterjee, A. M., Price, F. P. (1975a), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13*, 2369.

Chatterjee, A. M., Price, F. P. (1975b), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13*, 2383.

Chatterjee, A. M., Price, F. P. (1975c), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13*, 2391.

Clark, E. S., Starkweather, H. W. (1962), *J. Appl. Polym. Sci. 6*, 41.

Crissman, J. M., Passaglia, E. (1966), *J. Res. NBS 70A (3)*, 225.

Eby, R. K. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 2720.

Eby, R. K., Colson, J. P. (1966), *J. Acoust. Soc. Am. 39*, 506.

Echalier, B., Davis, P. (1989), in: *Annales des Composites*: Association pour les Matériaux Composites (Ed.). Paris: Edition Pluralis, p. 75.

Fitchmun, D. R., Newman, S. (1970), *J. Polym. Sci. A-2 8*, 1545.

Folkes, M. J., Hardwick, S. T. (1984), *J. Mater. Sci. Lett. 3*, 1071.

Fowkes, F. W. (1964), *Ind. Eng. Chem. 56*, 40.

Frisch, H. L. (1957), *J. Chem. Phys. 27*, 90.

Goldfarb, L. (1980), *Makromol Chem. 181*, 1757.

Gornick, F., Ross, G. S., Frolen, L. J. (1967), *J. Polym. Sci. C 18*, 79.

Gray, D. G. (1974a), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. 12*, 509.

Gray, D. G. (1974b), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. 12*, 645.

Groszek, A. J. (1970), *Proc. Roy. Soc. Lond. A. 314*, 473.

Guigon, M., Laporte P, Echalier, B. (1989), in: *Annales des Composites*: Association pour les Matériaux Composites (Ed.). Paris: Edition Pluralis, p. 91.

Hartness, J. T. (1984), *SAMPE J. 20*, 26.

He, T., Porter, R. S. (1988), *J. Appl. Polym. Sci. 35*, 1945.

Hobbs, S. Y. (1971), *Nature Physical Sci. 234*, 12.

Hsiao, B. S., Chen, E. J. (1990), in: *Controlled Interphases in Composite Materials*: Ishida, H. (Ed.). New York: Elsevier Science, p. 613.

Ishida, H., Bussi, P. (1991a), *Macromolecules 24*, 3569.

Ishida, H., Bussi, P. (1991b), *J. Mater. Sci.*, in press.

Jenckel, E., Teege, E., Hinrichs, W. (1952), *Kolloid-Z. 129*, 19.

Kantrowitz, A. (1951), *J. Chem. Phys. 19*, 1097.

Kantz, M. R., Corneliussen, R. D. (1973), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. 11*, 279.

Kardos, J. L. (1973), *J. Adhesion 5*, 119.

Keith, H. D., Padden, F. J. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 2409.

Koutsky, J. A., Walton, A. G., Baer, E. (1967), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. 5*, 185.

Kubat, J., Rigdahl, M. (1975), *Polymer 16*, 925.

Krautz, F. G. (1971), *SPE J. 27*, 74.

Kwei, T. K., Schonhorn, H., Frisch, H. L. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 2512.

Lee, Y., Porter, R. S. (1986), *Polym. Eng. Sci. 26*, 633.

Legrand, D. G., Gaines, G. L. (1969), *J. Colloid Interface Sci. 31*, 162.

López, L. C., Wilkes, G. L. (1989), *Polym. Preprints 30*, 207.

Lovering, E. G. (1970), *J. Polym. Sci. A-2 8*, 1697.

Luongo, J. P., Schonhorn, H. (1968), *J. Polym. Sci. A-2 6*, 1649.

Mackley, M. R. (1975), *Colloid Polym. Sci. 253*, 373.

Magill, J. H. (1962), *Polymer 3*, 43.

Matsuoka, S., Daane, J. H., Bair, H. E., Kwei, T. K. (1968), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. 6*, 87.

Misra, A., Deopura, B. L., Xavier, S. F., Hartley, F. D., Peters, R. H. (1983), *Angew. Makromol. Chem. 113*, 113.

Nguyen, H. X. (1986), Ph. D. Thesis, Case Western Reserve University.

Ozawa, T. (1971), *Polymer 12*, 150.

Phillips, P. J., Rensch, G. J., Taylor, K. D. (1989), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. 25*, 1725.

Schonhorn, H. (1964), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. 2*, 465.

Schonhorn, H. (1968), *Macromolecules* 1, 145.

Schonhorn, H., Ryan, F. W. (1966), *J. Phys. Chem. 70*, 3811.

Schonhorn, H., Ryan, F. W. (1968), *J. Polym. Sci. A-2 6*, 231.

Thomason, J. L., Van Rooyen, A. A. (1990), in: *Controlled Interphases in Composite Materials*: Ishida,

H. (Ed.). New York: Elsevier Science, p. 423.
Tung, C. M., Dynes, P. J. (1987), *J. Appl. Polym. Sci.* *33*, 505.
Turnbull, D., Vonnegut, B. (1952), *Ind. Eng. Chem.* *44*, 1292.
Weinhold, S., Litt, M. H., Lando, J. B. (1980), *J. Appl. Phys.* *51*, 5145.
Weinhold, S., Litt, M. H., Lando, J. B. (1984), *Ferroelectrics 57*, 277.
Zeldovich, J. (1942), *J. Exptl. Theoret. Phys. 12*, 525.

一般阅读资料

Bassett, D. C. (1981), *Principles of Polymer Morphology*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, Chap. 6.
Cherry, B. W. (1981), *Polymer Surfaces*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
Geil, P. H. (1963), *Polymer Single Crystals*. New York, London: Interscience
Ferry, J. D. (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley, Chap. 16.
Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I. (1976), in: *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3: Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum Press, Chap. 7.
Schultz, J. M. (1974), *Polymer Materials Science*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, pp. 380–390.
Sharples, A. (1966), *Introduction to Polymer Crystallization*. New York: St. Martin's Press, Chap. 1.
Wunderlich, B. (1976), *Macromolecular Physics*, Vol. 2. New York: Academic Press, Chap. 5.

9　复合材料的弹性性能

Rushad F. Eduljee and Roy L. McCullough
Center for Composite Materials, University of Delaware,
Newark, DE, U.S.A.
(张　帆 译)

目　录

符号与缩语表

a	长径比
a	(下标)聚集结构
al	(下标)定向排列结构
a_c^*	临界长径比(圆柱形增强体)
a_c	圆柱形增强体的有效长径比
a_e	椭球形增强体的有效长径比
a_{ef}	有效长径比(一般情况下)
a_{eq}	等效椭球长径比
A	面积
A_0	初始面积
$\boldsymbol{c}$	应力张量(交替缩并法则)
$\boldsymbol{C}$	刚度张量,弹性常数张量
$\boldsymbol{C}^*$	复合材料的有效弹性常数
C_{pq}	缩并弹性张量的元素
C_{ijkl}	弹性常数张量的元素
d	直径
d	(下标)分散的
$\boldsymbol{d}$	交替应变矢量
d_i	$i=1\sim6$ 缩并应变张量的元素
d_{ij}	以斜 i,j 面伸长而计量的剪切应变
$D(a)$	长径比分布
$\boldsymbol{e}_i,\boldsymbol{e}'_i$	沿 i 方向的单位矢量
$\boldsymbol{e},\boldsymbol{e}'_i$	单位矢量 e_i 的矩阵
E,E_L,E_T	杨氏模量,层合板的纵向及横向杨氏模量
E_{ijkl}^0	G_{ijkl}^0方向平均的组元
f	取向参数
f	(下标)纤维相、增强相
$\boldsymbol{f}$	交替应力矢量
$\boldsymbol{F}$	力
$\boldsymbol{F}$	力 $\boldsymbol{F}_i$ 的矩阵
f_a,F_a	轴向取向参数

f_d	“对角”应力
f_i	$i=1,2,\cdots,6$,收敛应力张量的元素
$\boldsymbol{F}_i,\boldsymbol{F}_j$	作用在垂直于 i 轴面上的力
f_{ij}	沿对角线方向应力的投影
f_p,F_p	平面取向参数
g	(下标)晶粒
G,G_{ij}	剪切模量
G_{ijkl}^{0}	相关加权函数
G_{TT}^{*}	横向剪切模量
h_k	形状函数
H_{ijkl}	偏弹性张量 R_{ijkl}的倒数
K^{+}	有效平面应变体积模量
K	体积模量
K_T	平面应变体积模量
K_E	纤维效率因子
L	(下标)纵向
L	长度
L_0	初始长度
L_c	无效(或临界)长度
lb	(下标)下限
m	(下标)基体相
$\boldsymbol{n}$	使传统缩并应力或应变矢量的元素与交替应力或应变矢量元素相关联的 6×6 矩阵
$N(\phi,\theta,\psi)$	取向分布
P,P_i	任一力学性能(复合材料中第 i 组元)
P^{*}	复合材料的有效性能
$p_{ij}(\boldsymbol{r})$	应力极化张量的元素
$\boldsymbol{p}'_{km}(r'),\boldsymbol{p}'_{lf}(r')$	极化张量(基体的 k 单元或第 l 个纤维)偏离平均极化场的偏差
$\boldsymbol{R}$	采用交替缩并法则的应力及应变的旋转变换
$\boldsymbol{R}_i^0$	正交矢量,轴矢量
ΔR_d	对角应变
R_{ij}	轴矢量元素
$\boldsymbol{R}_d'^{0}\ \boldsymbol{R}_d'$	(初始)对角线长度矢量
R_{ijkl}	偏弹性张量
$\boldsymbol{s}$	交替应变矢量
$\boldsymbol{S}$	柔度张量
$\boldsymbol{S}^{*}$	复合材料有效柔度系数
$S_l(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{X})$	特征结构函数

S_{ij}	缩并柔度张量的元素
t	(上标)容许
T	(下标)横向
$\boldsymbol{T}$	缩并旋转的应力及应变旋转变换
T_g	玻璃化转变温度
u_i	位移函数
$\langle\langle \boldsymbol{U} \rangle\rangle$	应变能密度
U	应变能
U^0	参考系统的平衡应变能
U_b	平衡应变能
u'_i	位移场中的波动(起伏,涨落)
$u'_{i,j}$	u'_i 相对于坐标 x_j 的偏导数,$\partial u'_i/\partial x_j$
ub	(下标)上限
$\bar{v}$	体积分数适配参数[公式(9-117)]
V	体积
v_i	复合材料第 i 组元体积分数
V_i	复合材料中第 i 组元的体积
v_f^{max}	最大堆积分数
α	缩并应力或应变矢量
β	交替缩并法则表示的应力或应变矢量
$\Delta\beta$	剪切变形角
γ	剪应变,“工程应变”,切向应变
$\boldsymbol{\Delta}$	广义变形矢量矩阵
Δ_i	广义变形
ε	拉伸应变
$\boldsymbol{\varepsilon}$	应变张量
ε^0	远场应变
$\varepsilon_k^0,\varepsilon_k^t$	均匀应变场,容许应变场
ε_i	缩并应变张量的元素
ε_{ij}	应变张量元素
ε'_{ij}	应变场中的波动(起伏、涨落)
ν,ν_{ij}	泊松比
ξ	增强因子
σ	拉伸应力
$\boldsymbol{\sigma}$	应力张量
$\boldsymbol{\sigma}^*$	复合材料平均应力
$\boldsymbol{\sigma}_{a1}(\infty)$	复合材料平均应力(无限长纤维)
σ_i	缩并应力张量的元素

$\sigma_{k}^{0},\sigma_{k}^{*}$	均匀应力场、容许应力场
σ_{ij}	应力张量的元素
σ_{zz}	轴向应力
τ	剪应力
ϕ_{c}	临界体积分数
χ	"退减"性能
$\psi(v_{f})$	颗粒增强复合材料中 McGee-McCullough 模型的比例因子
$\Omega(\tau,\phi,\psi)$	二阶应力和应变张量的旋转变换
ω_{ij}	Ω的元素
Msi	10^{6} 磅/英寸^{2}
SMC	片状模塑料

· p. 385 ·

9.1 引 言

复合材料的一大优点是可通过调节材料性能而适应实际的需要。在连续纤维复合材料中,调节刚性和强度较高的纤维与预期载荷方向之间的取向关系可以得到不同的性能,基体组元主要起到将纤维粘结成整体的作用。纤维支配了弹性特性,而基体决定了环境影响性能,特别是温度影响的性能。陶瓷和金属一般用作高温应用的复合材料中的基体,而成本较低且易成型的聚合物则用作为低于 350℃应用的复合材料的基体。本章讨论的重点是聚合物基复合材料,然而用于描述弹性特型的模型也适用于陶瓷基和金属基复合材料。

用于增强聚合物基体的纤维出自"玻璃"、"金属"、"碳"、"有机物"几大体系。在每一体系中,由于成分及生产工艺的不同,纤维的性能会在一定范围内变化。常用纤维的弹性性能归纳于表 9-1a。玻璃及金属纤维是各向同性的,故只有两个独立的弹性常数,而对于碳及有机纤维,由于其分子的直线平行排列结构,所以是横向的各向同性,需五个独立的弹性常数来描述其弹性行为。增强纤维及晶须在本卷第 2 章中叙述。

· p. 386 ·

聚合物基体材料可以分为热固性和热塑性两种。热塑性聚合物从可以被"熔化"及"凝固"的角度来看是与金属相似的。相反,热固性聚合物在固化时会发生不可逆化学硬化反应,使分子结构锁定成三维网络。这类材料不能被熔化及复原。聚合物材料使用的上限温度取决于"玻璃化转变"温度 T_g。在 T_g 以上,聚合物刚度会降低几个数量级。一些常见热塑性及热固性聚合物的弹性性能列于表 9-1b。热固性及热塑性两种聚合物基体都是各向同性的,故只有两个独立的弹性常数。由于聚合物基体的性能范围不像纤维那么大,以"典型"聚合物来阐述弹性是很方便的。

· p. 387 ·

除了选择增强纤维及基体材料的类型以外,还可通过改变增强几何(或微结构)来控制性能。可精心地将平行纤维或各种网状或条带编织物分层排列,构成理想的微结构,然而对于非连续("短")纤维,微结构强烈地依赖于制备条件及加工制备历史。纤维方向的变化以及在模压过程中导致的纤维长度的变化会对整体力学性能产生显著影响。即使组元及体积分数均相同的复合材料,增强体具有大量可能性的排列几何的不同也会使材料性能在很宽的范围内变化。短纤维复合材料在本卷第 7 章中讨论。

由于复合材料的组元种类、体积分数及微结构可能组合的范围很广,使得直接由实验来获得基本设计参数较为困难。这促使了复合材料性能预测理论的发展,在这些理论中,利用下列参量,即(1)组元性能,(2)组元体积分数及(3)内部微观结构,来预测或设计材料的性能。事实上这种理论模型的发展已成为复合材料科学的一个基本组成部分。本卷第 3 章中已对细观力学作了简要讨论。

这些细观力学模型中的中心问题是处理与施加在宏观体上的外场相协调的内应力(或内应变)场。作用于一个宏观均匀体上的载荷变形场可由其作用在该物体(边界上表面)的载荷形式求得,而作用于微观相区界面上的内表面力及变形却不能如此方便地求得。一个非均匀系统的内应力-应变场受到下列三个因素的影响:(i)组元性能的相对量级;(ii)相区的尺寸、形状及相对位向;(iii)相区的堆砌几何。

表 9-1 复合材料的弹性性能

a. 增强材料

材料	模量 GPa(Msi)								泊松比		平面应变		来源
	杨氏模量				剪切模量						k(GPa)		
	E_L		E_T		G_{LT}		G_{TT}		ν_{LT}	ν_{TT}	(Msi)[a]		
无机类													
碳(AS-4)	241	(35)	21	(3)	?		8.3	(1.20)	0.25	0.27[a]	14.6	(2.21)	c
铜	105	(15.2)	105	(15.2)	40.4	(5.84)	40.1	(5.84)	0.3	0.3	101	(14.6)	d
玻璃(E)	71.2	(10.3)	71.2	(10.3)	29.2	(4.08)	29.2	(4.08)	0.22	0.22	52.1	(7.53)	e
钢	190	(27.5)	190	(27.5)	73.1	(10.6)	73.1	(10.6)	0.30	0.30	183	(26.5)	c
石英	69.0	(10.0)	69.0	(10.0)	29.5	(4.27)	29.5	(4.27)	0.17	0.17	44.7	(6.47)	f
有机类													
芳伦(PRO-29)	72.0	(10.4)	5.5	(0.80)	?		2.0	(0.29)	0.36	0.38[a]	1.6	(0.66)	f
芳伦(PRO-49)	124	(18)	6.9	(1.0)	?		2.6	(0.38)	0.33	0.33[a]	5.2	(0.75)	c
尼龙 66	6.6	(0.95)	6.6	(0.95)	2.5	(0.36)	2.5	(0.36)	0.33[b]	0.33[b]	7.3	(1.05)	g
聚对苯二甲酸乙二醇酯	13.8	(2.0)	13.8	(2.0)	5.18	(0.75)	5.18	(0.75)	0.33[b]	0.33[b]	15.3	(2.21)	g
聚乙烯醇	21	(3.0)	21	(3.0)	7.9	(1.14)	7.9	(1.14)	0.33[b]	0.33[b]	22.9	(3.32)	g

b. 聚合物基材料

材料	模量				泊松比	平面应变		来源
	杨氏模量 GPa (Msi) $E_L=E_T=E$		剪切模量 GPa (Msi) $G_{LT}=G_{TT}=G$		$\nu_{LT}=\nu_{TT}=\nu$	k(GPa) (Msi)[a]		
热固性类								
环氧(Epon 828)	3.8	(0.55)	1.4	(0.20)	0.35	4.7	(0.68)	c
环氧	2.5	(0.36)			0.35	3.1	(0.45)	d
环氧(Epon 828/z)	3.25	(0.47)	1.28	(0.185)	0.35	4.0	(0.58)	h
聚脂	3.25	(0.51)	1.38	(0.20)	0.3	3.1	(0.45)	i
热塑性类								
尼龙 12	1.24	(0.18)	0.466	(0.07)	0.33[b]	1.36	(0.20)	g
聚碳酸脂	2.38	(0.34)	0.895	(0.128)	0.33[b]	2.65	(0.37)	j
聚醚醚酮	3.7	(0.50)			0.36	4.9	(0.71)	k
聚甲基丙烯酸甲酯	2.6	(0.38)	0.98	(0.14)	0.33[b]	2.9	(0.42)	g
典型	3	(0.4)	1	(0.16)	0.33	3.3	(0.48)	—

[a] 计算值；[b] 假设值；[c] Whitney and Drzal(1978)；[d] Berthelot et al. (1978)；[e] Carman and Reifsnider(1992)；[f] Camacho et al. (1990)；[g] Blumentritt et al. (1974)；[h] Kacir et al. (1978a)；[i] McCullough et al. (1983)；[j] Eduljee(1991)；[k] Bozarth et al. (1987)。

处理非均匀系统如此复杂特征的一般策略是建立"有效"或"等效"均匀性的概念，即选定一个具有适合尺度的微区，用它的性能来代替非均匀系统的整体平均性能。该微区的尺度必须足够大，以便能真实反映微结构特征，但又必须比宏观体的尺寸小。这个连续性假设为应用连续介质弹性理论这一强有力工具提供了基础。

在复合材料中采用上述"有效"概念时，相应的微元尺度的选择非常重要，因为复合材料的多种结构层次是在不同尺度的量级上揭示出来的。

• p. 388 •

在相应于层板理论的较低层次上，宏观层板可细分为单层，每一单层当作均匀（但各向异性）材料来对待，单层的内部结构被忽略，单层的平均性能通常用实验来确定。

在较深的结构层次上，单层的非均匀性质也被揭示出来。增强纤维通常以束或单丝的形式在单层内呈周期性排列。注射模压短纤维复合材料也能遇到这种层状结构，另外模具型腔内的非均匀流变场会改变纤维排列方向，导致"面-芯"层。在该尺度层次上，考虑了组元性能、体积分数及微结构的细观力学模型可预测单层的"均匀等效"性能，它可作为层板理论分析的基本参数。

在更深的结构层次上，单独纤维和基体的非均匀本质也能被揭示出来。例如，碳纤维就是由刚性晶态石墨填充体埋入非晶态碳基体的非均质材料；有机芳纶纤维也相似地是由刚性晶体与柔性非晶态组分所构成。半晶态热塑性聚合物基体是由各种"球状"、"层状"及"纤维状"形态的晶体物质嵌入非晶态组分所构成。

在该结构层次上，重点是考虑增强体和基体内部结构的非均匀性，以及增强体与基体间的界面相。界面相的本质取决于增强体和基体的化学成分，以及偶联剂和添加剂。界面相的性能对制备过程中遇到的浓度梯度和温度梯度较为敏感。目前对界面相的本质、宽度及影响因素了解得尚不充分。

增强体和基体均可粗略地分为"玻璃态"或晶态两大类型。例如，玻璃纤维、热固性树脂及陶瓷可视为玻璃态材料；碳纤维、芳纶纤维、工程热塑性材料及金属可划为晶态材料。

在该退化的结构层次上，晶态材料可视为"微复合材料"，它是由相应"晶态填料"埋入均匀的基体所构成的，并且其性能反映出较无序的非晶态材料的性能（参见第12卷，第7章）。经此抽象化后，对短纤维、颗粒及片状体增强的宏观复合材料在选择了相应的形状及长径比参数后，也可应用上述模型来处理。这一模拟也适用于"自增强"或"分子"复合材料。在这类复合材料中，高度伸长的微纤维结构扮演的是埋入化学成分相同，但物理性能不同的基体中作为增强体的角色。

进一步更深的结构层次可以设想为一个网络系统。网络的结点代表化学交联键、物理缠结或分子间相互作用所稳定的局部有序区域，而结点之间的链表征了弱相互作用无序结构的柔性特征。这种网络可用在结点上受到不同约束的三维弹簧组进行力学模拟，约束的影响取决于结点的本质；链节的行为反映了相互干扰的分子链段的柔性及活动性。这种模拟提供了对晶态材料内部结构及晶态材料中非晶态组分内部结构的描述。

• p. 389 •

网络模型在聚合物物理学中已有很长的历史。事实上，网络模型奠定了类橡胶弹性理论这一聚合物物理学主要成就的基础。网络理论在理想橡胶及可溶胀系统中的应用已相当成功。不幸的是，该理论目前仍有些缺陷而不能应用于玻璃质及非晶质材料上，因此"玻

璃质"材料的弹性性能通常用大块材料的直接试验来确定。

结构层次的进一步深入揭示了晶态相的单胞结构及非晶态组元的分子结构，在此结构层次，前述的连续力学方法应由"点阵力学"及"分子力学"来取代。

这些基于原子的方法提供了力学性能与分子结构之间的联系纽带。现在公认聚合物材料的物理性能的本质在于其分子内部及分子间的相互作用，而连续性能，如刚度、强度、阻尼等则是分子对诸如外力、环境温度变化等外部作用总体响应的描述。这些响应表现为结构和分子排列为消除或适应所受外部作用而发生的改变。原则上，与多种结构及结构转变相关的能量理论足可以描述或预测这些基本的分子响应机制，然而实际上这种能量估算法是不现实的，因为其结构变量和重要的分子内部及分子间的相互作用数目是如此巨大，以至于即便采用高速计算机也无法完成计算。但是，在多变量优化数字技术的持续进展提供了大大减少计算量的可能。目前，弹性性能还是由大块材料的直接实验来确定的。

图 9-1 中归纳了各层次的结构要素。在超分子微系统层次的结构(图 9-1 下半部)会对基本性能，如强度、断裂韧性、疲劳寿命等产生重要影响，这一类性能对结构中微尺度变量造成的"弱链"较敏感，而这些局部变化常被有效弹性响应的平均化过程所掩盖，结果使得从微米到厘米(图 9-1 的上半部)的结构特征足以解释复合材料的弹性响应特征。而这个层次的主结构控制因素是增强剂的几何特征。

• p. 390 •

网状及条带编织物增强复合材料的周期性结构可用精细的特殊几何进行数学处理，Chou 及 Ko(1989)已处理过这类系统的弹性性能，本文不予讨论。Aboudi(1983)将连续纤维与非连续纤维复合材料作为矩形纤维三重周期性排列的结构处理过，本文重点论述那些以分布函数而非具体几何尺寸来描述微结构的复合材料体系。

• p. 391 •

为定义描述主结构参量所需的结构分布特征时将产生一个重要问题，非均质材料性能的平均化将掩盖结构及相应内场的局部变化，以致结构及内场的任一分布(函数)被统计等效平均值，或更高的结构要素所取代。尽管对连续纤维增强复合材料不是很重要，然而对短纤维增强复合材料而言，恰当地定义结构统计参量(可由实验评估)则成为关键问题，这也是本章的重点。可以预料，增强纤维的长径比及取向分布的某些要素将作为参数被包含在一些细观力学模型中，这些模型可将体积分数以及由制备工艺决定的结构特征与弹性性能联系起来。

在下面的小节中将看到结构的主几何特征可由下面两个参数加以定量描述：(i)取向参数 f，它表征增强体取向的平均状态；(ii)有效长径比 a_{ef}，它反映了增强体形状及平均尺寸。此两结构参量在细观力学模型中所起的特殊作用将在以后阐述，目前只需知道 $f=0$ 表示三维随机排列，而 $f=1$ 表示纤维完全平行排列就够了，当纤维为部分取向时，f 处在 0—1 之间。当增强体为片状时有效长径比 a_{ef} 接近于 0，为球状时取 1，为连续纤维时取∞，非连续纤维的有效长径比在 1 至∞之间。

各种复合材料可根据其结构特征划分为如图 9-2 所示的几种专门类型，其中连续纤维复合材料的微结构很简单，其纤维完全平行($f=1$)及无限长($a_{ef}=\infty$)的条件使得沿平行于纤维方向的应变场能保持基本均匀的简单状态，这样就可保证复合材料的纵向性能服从简单混合法则。然而沿纤维横向的应力(及应变)场的非均匀性却给发展预测横向性

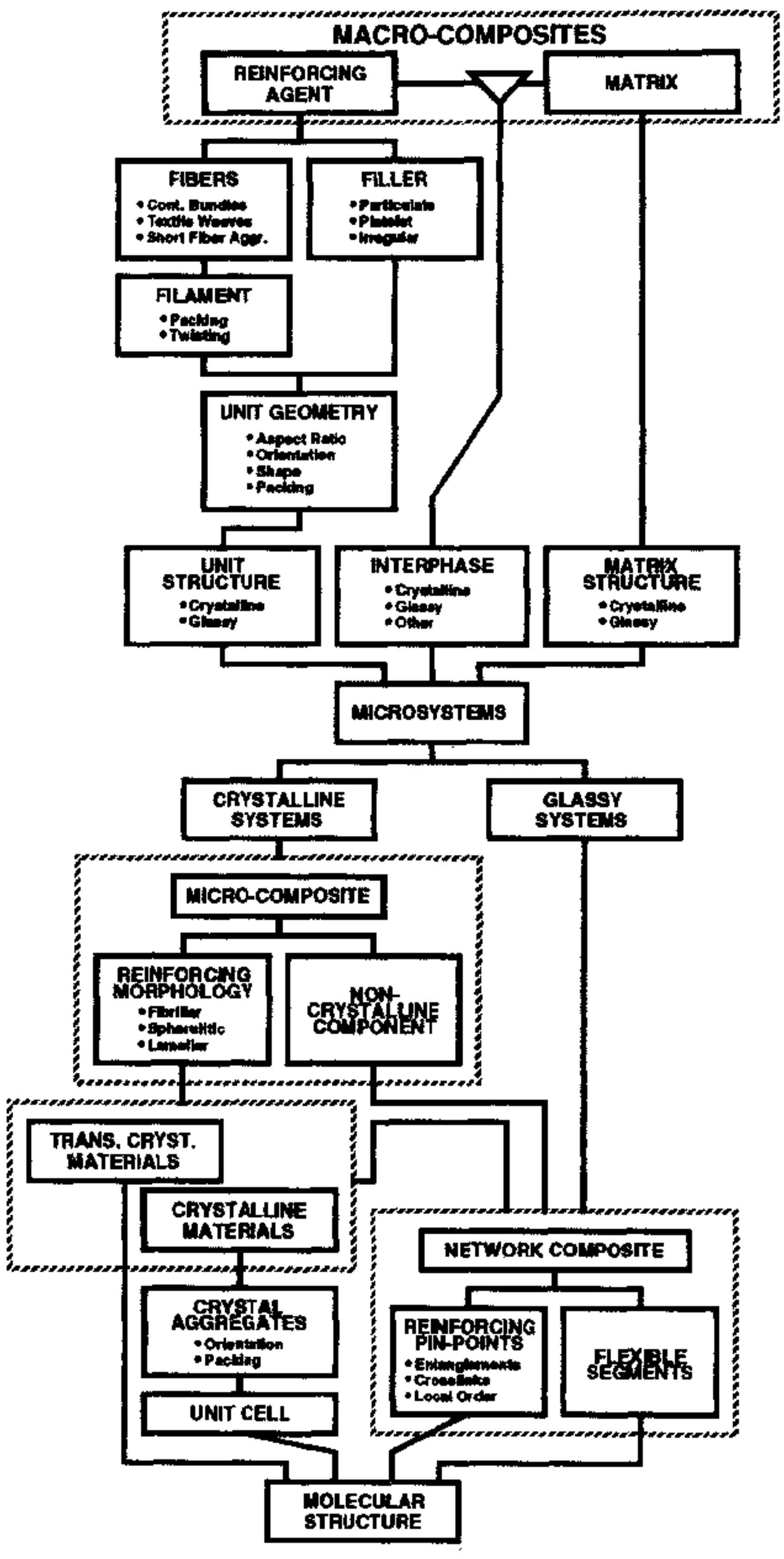


图 9-1　复合材料不同层次上的结构要素

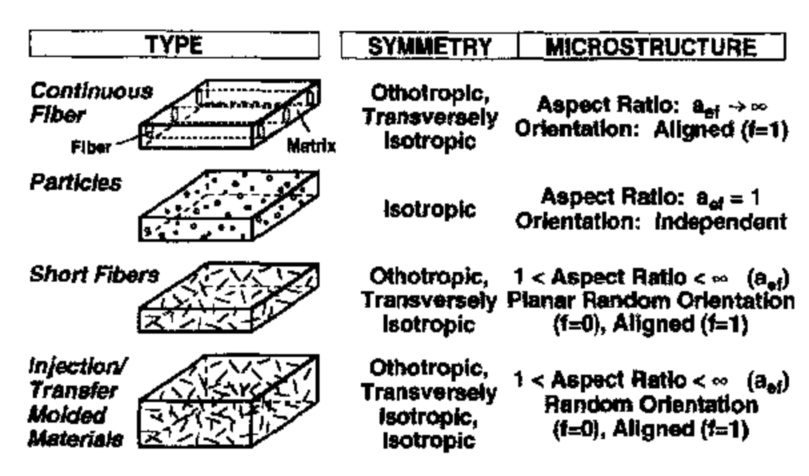


图 9-2　不同复合材料结构特征的示意图

能及剪切模量的细观力学模型带来很大困难。

• p. 392 •

颗粒增强复合材料微结构的复杂性远甚于连续纤维复合材料。在颗粒增强复合材料中，增强粒子是球状(或近似球状)的，所以有效长径比为 1。颗粒增强体系的显著不连续性导致了内应力-应变场的明显波动，使力学性能的分析复杂化。然而另一方面，简单球形增强体的几何特点却使进行细观力学分析时不需要考虑取向参数。

非连续纤维增强复合材料的微结构具有更高的复杂性，因为可变的长径比、形状及纤维取向在细观力学模型中都必须予以考虑。常用短纤维复合材料的制备工艺会引起纤维断裂，从而导致纤维长度及端部形状的变化，并影响纤维承担由基体传递来的载荷的能力。同时模压时变化的流变场可导致纤维取向的复杂化。

非连续纤维复合材料的制备工艺不同时会产生不同的纤维取向分布。片状模塑料(SMC)的制备工艺如下：将切短的玻璃粗纱(长约 1－2 英寸[2.5－5cm])放在一个运动的带子上，并用未固化的树脂进行浸渗。这种浸渗的 SMC 通常再用模压法制成复合材料。在此工艺条件下，纤维基本上被限制在一个平面内，但取向不同，可用一个二维“平面”取向分布来描述这种状态。如果模子型腔尺寸远大于纤维长度时，则注射模压或树脂转移模压材料的芯部会产生取向的三维分布状态。模子型腔内的流变场会使纤维产生“超出平面”的三维取向分布。



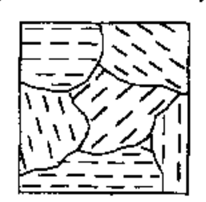


图 9-3　非连续纤维系统的两种不同结构

此外，在非连续纤维复合材料中还可观察到两种明显的组织特征，即分散态和聚集态，如图 9-3 所示。注射模压易造成分散结构，注射工艺中的碾磨作用能将粗纱或纤维束(通常约 10^4 根纤维)分散成单独的纤维。该工艺要求较短的纤维 $\left(\frac{1}{8}-\frac{1}{4}\right.$英寸[0.3－0.6cm]$\left.\right)$，它们在制备过程中变

成碎段，产生很宽范围的长径比分布。聚集型的主要结构特征可在SMC模压材料中观察到，纤维束的完整性被保留着，很容易辨别。这种紧密聚集的纤维束倾向于表现为一个粘合的单元。

• p. 393 •

下一小节对各向异性弹性理论基础以及应力、应变及弹性张量的取向变换关系作一简要回顾，并对专门术语及下面各小节将采用的基本公式进行总结。9.3节回顾描述连续纤维复合材料结构-性能模型的各种方法，重点放在能量的极限法上。颗粒增强复合材料的弹性性能在9.4节中阐述。在9.3和9.4两节中，仅分析结果并未提供详细的实验验证，欲了解这方面的细节，可参考Hashin(1983)和Christensen(1979)的工作。第9.5节将前述结果用于非连续纤维复合材料弹性的分析，首先重点分析椭球形增强体的系统，随后再与圆柱型增强体系统进行比较，以便了解增强体形状对弹性性能的影响。也给出了分散型及聚集型结构的弹性性能预测公式。关于结构(参量)平均化的分析提供了联系弹性性能与取向及长径比分布统计参量的关键公式。

由9.5节所得到的关系式，则在第9.6节中用于说明微观结构对弹性性能所起的作用，介绍了预测弹性性能的简单公式。理论预测和实测弹性模量的比较强调了非连续纤维系统的取向分布、长径比分布以及分散型或聚集型结构的重要性。

最后一节总结了预测复合材料弹性常数所需要的关键结构参量。

9.2 各向异性弹性基础

本节主要介绍一些重要概念及相应的公式，以便能够(i)确定描述各向异性材料载荷-变形特性所需的参量最少数目及类型；(ii)以这些参量来描述任意方向上载荷-变形响应特性。本节中所得到结果将作为以后各小节中弹性特性分析的基础。

通常将变形分为两类：拉伸(或压缩)和剪切。一个物体的拉伸只产生尺寸的变化而无形状的改变；剪切变形则只与形状改变有关而无体积的变化。图9-4表示了一个原始尺寸为L_0及A_0的矩形体在受到拉伸载荷F时，伸长到L长度(及面积A)的情况。

• p. 394 •

为突出材料的固有特性，可考虑单位面积受力(应力)及相对的变形(应变)而把绝对尺寸去掉。即载荷及变形可分别由拉伸应力和拉伸应变来描述：

拉伸应力：$\sigma=F/A$ (9-1a)

拉伸应变：$\epsilon=(L-L_0)/L_0$ (9-1b)

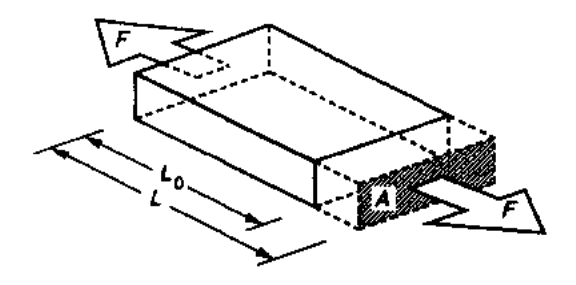


图9-4 拉伸载荷下的伸长

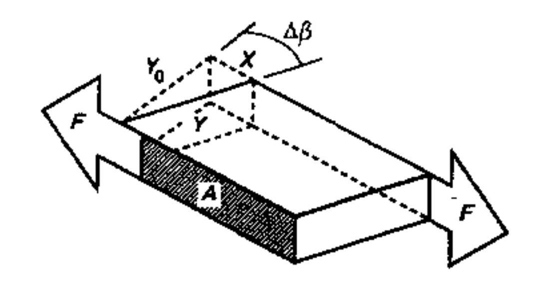


图9-5 剪切载荷下的变形

对于剪切变形的情况，作用于试样平行面上的力使矩形体变形为平行四边形体，剪切变形造成的角度变化如图 9-5 所示。仿照拉伸时的表示方法有

剪应力：$\tau=F/A$ (9-2a)

剪应变：$\gamma=\sin(\Delta\beta)\approx\Delta\beta$ (9-2b)

通过描述变形状态的矢量关系式，可从二维几何学的角度来描述应变。

物体某一表面的原始形状可由两个正交矢量定义

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_1^0 &= R_{11}^0\boldsymbol{e}_1\\ \boldsymbol{R}_2^0 &= R_{22}^0\boldsymbol{e}_2\end{aligned} \tag{9-3}$$

式中，单位矢量 $\boldsymbol{e}_1$ 及 $\boldsymbol{e}_2$ 定义了一笛卡尔参考坐标系。变形体可由下式表征：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_1' &= (R_{11}^0+\Delta R_{11})\boldsymbol{e}_1+\Delta R_{12}\boldsymbol{e}_2\\ \boldsymbol{R}_2' &= \Delta R_{21}^0\boldsymbol{e}_1+(\Delta R_{22}^0+\Delta R_{22})\boldsymbol{e}_2\end{aligned} \tag{9-4}$$

对单位立方体有 $R_{11}^0=R_{22}^0=1$，则

$$\begin{aligned}\Delta\boldsymbol{R}_1 &= \boldsymbol{R}_1'-\boldsymbol{R}_1^0=\Delta R_{11}\boldsymbol{e}_1+\Delta R_{12}\boldsymbol{e}_2\\ \Delta\boldsymbol{R}_2 &= \boldsymbol{R}_2'-\boldsymbol{R}_2^0=\Delta R_{12}\boldsymbol{e}_1+\Delta R_{22}\boldsymbol{e}_2\end{aligned} \tag{9-5}$$

对无形状改变的纯拉伸变形物体($\Delta\beta=0$)，有 $\Delta R_{12}=\Delta R_{21}=0$，因此拉伸应变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} &= \Delta R_{11}\\ \varepsilon_{22} &= \Delta R_{22}\end{aligned} \tag{9-6}$$

对于纯剪切变形，$\Delta R_{11}=\Delta R_{22}=0$，故有

$$\Delta\beta\approx\sin\Delta\beta=\cos\left(\frac{\pi}{2}-\Delta\beta\right)=\boldsymbol{R}_1'-\boldsymbol{R}_2'=\Delta R_{12}+\Delta R_{21} \tag{9-7a}$$

这样，对 $\gamma=\Delta\beta$，“工程”剪切应变为

$$\gamma=\Delta\beta=\Delta R_{12}+\Delta R_{21} \tag{9-7b}$$

• p. 395 •

剪切应变的另一种几何学描述可以由图 9-6 所示的对角线长度的变化来衡量。沿对角线的矢量由下式给出：

$$\boldsymbol{R}_d'=\boldsymbol{R}_1'+\boldsymbol{R}_2' \tag{9-8}$$

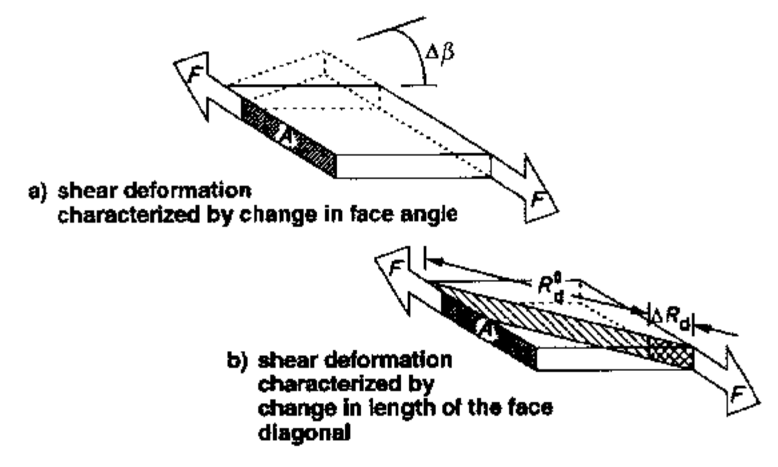


图 9-6 剪切载荷作用下对形变的不同表示方法

因此

$$\Delta \boldsymbol{R}_d = \Delta \boldsymbol{R}_1 + \Delta \boldsymbol{R}_2 \tag{9-9a}$$

及

$$|\Delta \boldsymbol{R}_d|^2 = (\Delta \boldsymbol{R}_1 + \Delta \boldsymbol{R}_2) \cdot (\Delta \boldsymbol{R}_1 + \Delta \boldsymbol{R}_2) \tag{9-9b}$$

对于小变量情况，$(\Delta R_{ij})^2=0$，由对角线变化描述的纯剪切状态（$\Delta R_{11}=\Delta R_{22}=0$）如下：

$$\frac{\Delta R_d}{R_d^0} = \frac{1}{2}(\Delta R_{12} + \Delta R_{21}) \tag{9-10}$$

但单位立方体的表面有 $R_d^0=\sqrt{2}$，故

$$\Delta R_d = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta R_{12} + \Delta R_{21}) \tag{9-11a}$$

因此，"对角应变"与工程应变有如下关系：

$$\Delta R_d = \frac{1}{\sqrt{2}}\gamma \tag{9-11b}$$

由引起物体形状改变的力 F 所相应的投影可得到"对角应力"f_d 与剪切应力之间的关系，即

$$f_d = \sqrt{2}\,\tau \tag{9-12}$$

上述几何学分析是在张量分析理论发展之前描述应变的历史基础，现已采用一个描述非均匀无限小应变的更普遍的方法，该方法是用一个位移函数 $u_i(x_1,x_2,x_3)$，$i=1,2,3$ 来描述应变，其中下角标代表了笛卡尔坐标系三个方向中的任一个方向。以此位移函数表示的应变张量的组元定义如下：

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{9-13}$$

将此定义与几何学定义相比较可见，拉伸应变是相同的，然而剪切应变却差了一个常数因子。工程切剪应变或正切剪应变用符号 γ 表示，它与张量剪应变差一个因子 2，即

· p. 396 ·

$$\gamma_{ij} = \Delta\beta_{ij} = 2\varepsilon_{ij} \qquad (i \neq j) \tag{9-14}$$

如果用 i,j 面对角线的伸长来表示剪应变 d_{ij}，则有

$$d_{ij} = \sqrt{2}\,\varepsilon_{ij} \qquad (i \neq j) \tag{9-15}$$

由(9-15)式给出的结果在描述应变张量的转换特征时非常有用。

为考虑普适化受载情况，可选取一个单位立方体，这样所施加的力可以当作应力对待（即每单位面积上受力）。力的方向可通过建立一个各轴平行于立方体各边的笛卡尔坐标系来确定，如图 9-7 所示，用"1"，"2"，"3"来表示三个轴以取代传统的 x,y,z 将很有用。考虑作用在立方体垂直于"1"轴的面上的力 $\boldsymbol{F}_1$，矢量 $\boldsymbol{F}_1$ 可与该面成某一倾斜角。该力可以分解为沿 1，2，3 轴的分量，即载荷条件可写为 $\boldsymbol{F}_1=\sigma_{11}\boldsymbol{e}_1+\sigma_{12}\boldsymbol{e}_2+\sigma_{13}\boldsymbol{e}_3$，其中 $\boldsymbol{e}_j$ 是沿各轴（$j=1,2,3$）的单位矢量，σ_{1j}则是 F_1 沿各轴的分量。

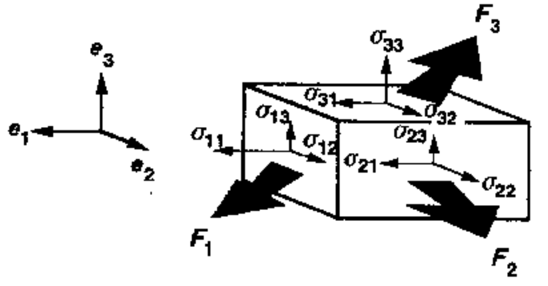


图 9-7　各种应力与由此产生的各种力的定义

作用在垂直于 2 轴或 3 轴的面上的任何一个力也同样可分解为沿各轴的分量。实际上，作用于立方体上的力可由下面的方程组来描述：

$$F_1 = \sigma_{11}e_1 + \sigma_{12}e_2 + \sigma_{13}e_3$$
$$F_2 = \sigma_{21}e_1 + \sigma_{22}e_2 + \sigma_{23}e_3 \quad (9\text{-}16a)$$
$$F_3 = \sigma_{31}e_1 + \sigma_{32}e_2 + \sigma_{33}e_3$$

此方程组也可写成如下的紧凑形式：

$$F_i = \sum_{j=1}^{3}\sigma_{ij}e_j \quad (9\text{-}16b)$$

此外，这三个方程的组合也可方便地用矩阵形式来表达，即

$$\begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} \quad (9\text{-}16c)$$

或简写为：

$$F = \sigma e \quad (9\text{-}16d)$$

式中，符号 F 代表 F_i 的一列，σ 代表 σ_{ij}的二维表，e 代表 e_j 的一列。符号的并列如 σe 表示 σ 及 e 的各组元要相乘(从矩阵的角度)，这样便衍生出三个等式。

二维阵列 σ 称为应力张量，阵列中的 9 个值称为应力张量的组元。应力组元 σ_{ij}的第一个下角标表示该应力组元所作用的面的垂直方向，第二个下角标表示应力分量的方向。这样，正应力由两个重复的下角标表示(例如 $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$)；而剪应力的两个下角标则不相同(如 $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{13}$)。应注意，如果用对角线伸长来描述应变，则沿对角线方向应力的投影 f_{ij} 为

• p. 397 •

$$f_{ij} = \sqrt{2}\,\sigma_{ij} \quad (9\text{-}17)$$

立方体材料的总体变形(Δ_1, Δ_2 及 Δ_3)可相同地由矩阵形式表示为

$$\Delta = \in e \quad (9\text{-}18)$$

$\in$ 称为“应变张量”，其 9 个组元是(9-13)式给出的 ε_{ij}，下角标的含义与应力张量的下角标含义相同，因此具有重复角标的组元表示拉伸变形(如 $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}$)，而具有不同角标的组元则表示剪切变形(如 $\varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{23}$)。

应力张量和应变张量两者都是对称的，即 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}, \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} (i, j = 1, 2, 3)$，故独立的应力和应变组元数各为 6。

9.2.1 广义胡克定律

一种材料的固有载荷-变形特征可由该载荷(应力)与相应的变形(应变)之间的关系来表示。传统上这一关系表现为胡克定律。胡克定律认为，欲获得某一变形所需要的力正比于该变形的量。通常用简单弹簧力学模型来说明胡克定律，若给弹簧施加一个力 F，该弹簧就伸长 Δx，力 F 与伸长 Δx 由一个比例常数 k 联系起来，k 是该弹簧的特征参数。胡克定律同样可适用于“应力”及“应变”之间的比例关系，胡克定律要求当外力撤除时物体能完全恢复原始状态，$\varepsilon = 0$，所以 $\Delta L = 0$。

在所有载荷及变形条件下均服从胡克定律的固体称为完全弹性体。实际固体一般仅

在一个极限变形范围之内遵循胡克定律。胡克定律可以由能量密度的 Maclaurin 级数展开式来理解。能量密度(即单位体积的能量)可表示为如下级数形式

$$
\begin{aligned}
U = & U_0 + B_{11}\varepsilon_{11} + B_{12}\varepsilon_{12} + B_{13}\varepsilon_{13} + \cdots B_{ij}\varepsilon_{ij} + \cdots \\
& + \frac{1}{2}C_{1111}\varepsilon_{11}\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}C_{1112}\varepsilon_{11}\varepsilon_{12} + \frac{1}{2}C_{1221}\varepsilon_{12}\varepsilon_{21} + \cdots \frac{1}{2}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \cdots
\end{aligned}
\tag{9-19a}
$$

写成紧凑格式为

$$
U = U_0 + \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}B_{ij}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \cdots \tag{9-19b}
$$

其中

$$
B_{ij} = \partial U/\partial\varepsilon_{ij} \qquad (\varepsilon_{ij} = 0) \tag{9-19c}
$$

$$
C_{ijkl} = \partial^2 U/\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl} \qquad (\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{kl} = 0) \tag{9-19d}
$$

对于小变形的情况,含 ε^3 及更高次方的项可以忽略。

平衡时,$U=U_{\min}$及 $B_{ij}=0$(能量最小)

由于应力=力/单位面积,$\sigma_{ij}=\partial U/\partial\varepsilon_{ij}$,因此

$$
\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{9-20}
$$

• p. 398 •

该式表明需要一个四阶张量来描述一个弹性体的总体载荷-变形特征,C_{ijkl}表示弹性常数张量的元素(组元),且它们直接与材料的能量相关,而能量值又与内部结构紧密相关。这一结果为以材料的成分使结构来预测各种 C_{ijkl}值提供了有力的工具。

(9-20)式就是将胡克定律推广到普遍材料时的表示形式,此式仍保持着应力、应变成比例的关系。

角标指数 i,j,k 及 l 每一个的取值都可为 1,2,3,可见需要 $3^4=81$ 个参数来描述材料总载荷-变形关系。然而应力张量和应变张量两者的组元都是对称的,即 $\sigma_{ij}=\sigma_{ji}$,及 $\varepsilon_{ij}=\varepsilon_{ji}$,因此有 $C_{ijkl}=C_{ijlk}=C_{jikl}=C_{jilk}$,使得 81 个参数中最多只有 36 个是独立的。

为简化广义胡克定律的表达式,还可进一步利用应力及应变张量的对称性。由于对称性 $\sigma_{ij}=\sigma_{ji}$,应力张量中只有六个独立的组元,应变张量也是如此。这六个独立的应力及应变张量组元可用如下规定的单指数形式表示:

$$
\begin{aligned}
&\sigma_{ii} = \sigma_i \qquad && \varepsilon_{ii} = \varepsilon_i \qquad (i = 1,2,3) \\
&\tau_{23} = \sigma_{23} = \sigma_4 && \gamma_{23} = 2\varepsilon_{23} = \varepsilon_4 \\
&\tau_{13} = \sigma_{13} = \sigma_5 && \gamma_{13} = 2\varepsilon_{13} = \varepsilon_5 \\
&\tau_{12} = \sigma_{12} = \sigma_6 && \gamma_{12} = 2\varepsilon_{12} = \varepsilon_6
\end{aligned}
\tag{9-21}
$$

应力和应变张量到矢量的这一缩并意味着四阶弹性常数张量也可按下列约定简化成双指数形式:$C_{(ij)(kl)}\to C_{(p)(q)}$,其中$(ii)\to(i)$, $i=1,2,3$;[(23),(32)]→(4);[(31),(13)]→5 及[(12),(21)]→(6),例如 $C_{1111}\to C_{11}$,$C_{1122}\to C_{12}$,$C_{1112}\to C_{16}$。遵循此协定的应力及应变张量的组元(表现为 6 个元素的列矢量)间的广义胡克定律可表示成为如下的缩并矩阵形式:

$$
\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{C\varepsilon} \tag{9-22a}
$$

式中 $\boldsymbol{C}$ 为约化的 6×6 矩阵,C_{pq},可称为刚度系数。矩阵式的扩展式如下:

$$
\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{Bmatrix} \tag{9-22b}
$$

这个矩阵关系表示了六个等式

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{6} C_{ij}\varepsilon_j \qquad (i = 1,2,\cdots,6) \tag{9-22c}$$

在考虑能量密度函数后，弹性常数独立的数目还可进一步减小

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6} C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j \tag{9-23a}$$

或

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{6}\sigma_i\varepsilon_i \tag{9-23b}$$

• p. 399 •

并有

$$\partial U/\partial\varepsilon_i = \sigma_i \qquad (i = 1,2,\cdots,6) \tag{9-24}$$

则在(9-22)式中的刚度矩阵必须是对称的：$C_{ij} = C_{ji}$，这可以将(9-22)式微分再代入(9-24)式中得到证明。因此有

$$\sigma_i = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{6}(C_{ij} + C_{ji})\varepsilon_j \qquad (j = 1,2,\cdots,6) \tag{9-25}$$

只有当弹性常数矩阵是对称时，即 $C_{ij} = C_{ji}(i,j=1,2,\cdots,6)$，(9-25)式及(9-22c)式才是相容的，这样，独立的弹性常数由 36 个减少为 21 个。

前文已指出，用应力来表示应变常常很方便，即：

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{S\sigma} \tag{9-26}$$

式中，$\boldsymbol{S}$ 是由 36 个元素 $S_{ij}(i,j=1,2,\cdots,6)$ 组成的柔度张量，S 与 C 是互为倒数的即 $S = C^{-1}$，所以：

$$\boldsymbol{CS} = \boldsymbol{1} \tag{9-27}$$

其中单位矩阵 $\boldsymbol{1}$ 是一个 6×6 阶矩阵，其主对角线元素均为 1，其余元素均为 0。可用矩阵反转的标准方法，显然如果弹性常数张量 C 是对称的，则它的逆阵 $\boldsymbol{S}$ 也应是对称的(即 $S_{ij} = S_{ji}$)。由于弹性常数和柔性常数是相关的，所以两者中任何一个都可用来描述材料的弹性性能。柔性常数用于描述材料将载荷转换成变形的能力($\varepsilon = \boldsymbol{S}\sigma$)，而弹性常数用于描述欲维持一定变形状态所需的应力($\sigma = \boldsymbol{C}\varepsilon$)。

上述分析表明，通常需 21 个独立的实验参数来表征一个材料的载荷-变形响应特征。幸运地是实际上很少有材料需要 21 个参数来表征其载荷-变形关系，材料微观结构对称性的存在将急剧地减少描述弹性特征所需的独立参数。对材料微观结构的分析表明，如果材料经受某种特定的旋转，并使已旋转状态与未旋转的原始状态不能区分，则材料性能参

数应与原始态等同、为使在某些特殊的取向上使经旋转与未旋转态的性能参数相同，C_{ij}中的某些元素必须消失(=0)或与其它的某些元素相关联。

正交各向异性一般是实际复合材料中最低的对称性。图 9-8 总结了正交各向异性及相关的弹性常数，可见完全表征正交各向异性材料力学响应特征需要 9 个独立的材料参数。

横观各向同性是另一种更高层次的对称性，它保留了正交各向异性矩阵的总体结构，但是列在图 9-8 中的特殊条件使独立参数减少到 5 个。对弹性主轴 1 和 3 轴的选择给出了特殊关系式，在垂直于该主轴的平面内的性能是与该平面内的方向无关。为了强调只需要 5 个独立参数的事实，引入了"方便模量"即：

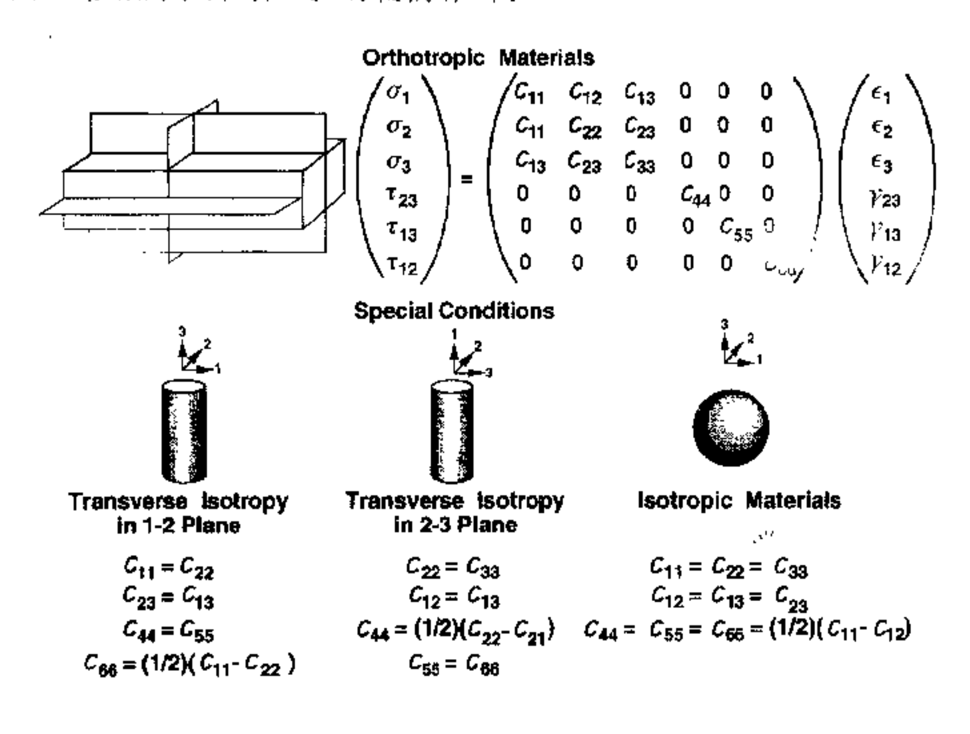


图 9-8 材料对称性

• p. 100 •

$$
\begin{aligned}
C_{11} &= n_A \\
C_{12} &- \lambda_A \\
C_{22} &= k_T + \mu_T \\
C_{23} &= k_T - \mu_T \\
C_{44} &= \mu_T \\
C_{55} &= C_{66} = \mu_A
\end{aligned}
\tag{9-28}
$$

最后，许多重要材料都表现出各向同性对称性，此时弹性常数的矩阵结构仍与前述相同，但是列于图 9-8 中的特殊条件导致其独立参数减少到 2 个。各向同性材料不存在弹性主轴，即性能总与方向无关的。

上述规律同样适用于柔性常数矩阵，事实上，相应柔性常数矩阵的结构可简单地由 S_{ij}取代 C_{ij}而得到。然而在各向同性及横观各向同性材料，弹性常数与柔性常数的互换有如下关系：

$$C_{ij} \rightarrow \frac{S_{ij}}{m_i m_j} \tag{9-29}$$

式中，对 $p=1,2,3$，$m_p=1$；对 $p=4,5,6$，$m_p=2$

传统上，材料力学响应是由“工程常数”而非弹性常数矩阵或柔性常数矩阵的元素来表征的。根据常规，杨氏模量 E 用于描述材料将纯伸长应变转换到纯拉伸应力的能力；泊松比 ν 用于描述在受到纯伸长（或压缩）应变时其侧向尺寸的减少（或增加）的量；剪切模量 G 用于描述材料将纯剪切应变转换成纯剪切应力的能力。此外，体积模量 K 用于描述一个物体在受到水静压力时的变形。这些工程常数很容易由实验得到。

• p. 401 •

描述各向异性材料主轴方向性能需要专门的工程常数。例如，一个连续纤维单向层合板的纵向杨氏模量 $E_L(=E_{11})$（平行于增强纤维的方向）不同于横向杨氏模量 $E_T(=E_{22})$，而垂直于层合板方向的杨氏模量 $E_p(=E_{33})$既不同于 E_L 也不同于 E_T。同样可预料有三个不同的剪切模量。这些参数示于图 9-9 中。

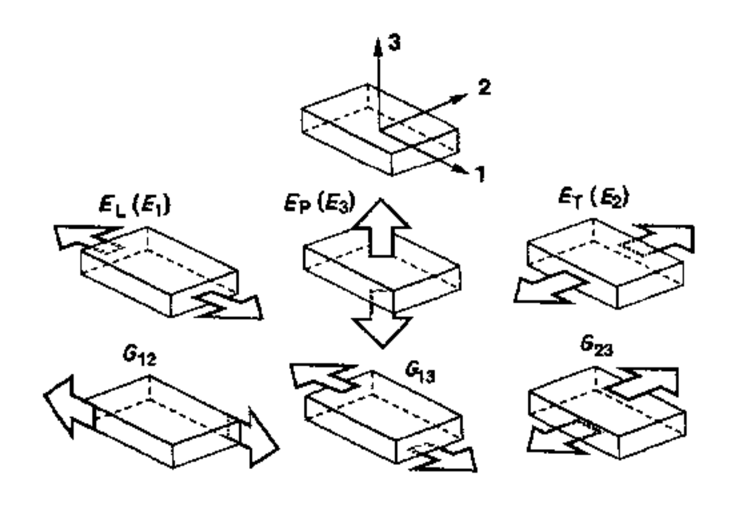


图 9-9　正交各向异性材料模量的定义

工程常数 $E_L, E_T, E_p, G_{12}, G_{13}, G_{23}$很容易描述材料的力学响应性能，而理论参数（$C_{ij}$或 S_{ij}）则适合于进行理论分析，因此有必要建立这些不同类型参数之间的转换关系。下面针对正交各向异性材料给出了各类参数间的转换公式，更高对称性的材料（横观各向同性及各向同性）的参数间的关系可作为正交各向异性的特例而得到。

胡克定律通常表达式为 $\sigma=C\varepsilon$，其中 ε 是自变量，而 σ 是因变量。在大多数实际情况下则是相反的，即应力是自变量，而应变是待定的。而胡克定律的柔性表达式反映了通常实验的情形，即 $\varepsilon=S\sigma$。给定了应力 σ 组元即可产生适当的拉伸、剪切或均匀水静压载荷条件，结果，工程常数与柔性常数间的关系可由下列式子表达：

• p. 402 •

$$
\begin{aligned}
S_{11} &= \frac{1}{E_1} \\
S_{12} &= -\frac{\nu_{12}}{E_1} = S_{21} = -\frac{\nu_{21}}{E_2} \\
S_{13} &= -\frac{\nu_{13}}{E_1} = S_{31} = -\frac{\nu_{31}}{E_3} \\
S_{22} &= \frac{1}{E_{22}} \\
S_{23} &= -\frac{\nu_{23}}{E_2} = S_{32} = -\frac{\nu_{32}}{E_3} \\
S_{33} &= \frac{1}{E_{33}} \\
S_{44} &= \frac{1}{E_{44}} \\
S_{55} &= \frac{1}{G_{13}} \\
S_{66} &= \frac{1}{G_{12}}
\end{aligned}
\tag{9-30}
$$

式中，$\nu_{ij}=\nu_{ji}\dfrac{E_i}{E_j}$，$i,j=1,2,3$。

弹性常数 C_{ij} 可由矩阵关系 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{S}^{-1}$ 求得，结果如下：

$$
\begin{aligned}
C_{11} &= E_1\left(1-\frac{E_3}{E_2}\nu_{23}^2\right)D \\
C_{12} &= C_{21} = (E_2\nu_{12}+E_3\nu_{13}\nu_{23})D \\
C_{13} &= C_{31} = E_3(\nu_{12}\nu_{23}+\nu_{13})D \\
C_{22} &= E_2\left(1-\frac{E_3}{E_1}\nu_{13}^2\right)D \\
C_{23} &= C_{32} = \frac{E_3}{E_1}(E_1\nu_{23}+E_2\nu_{12}\nu_{13})D \\
C_{33} &= E_3\left(1-\frac{E_2}{E_1}\nu_{12}^2\right)D \\
C_{44} &= G_{23} \\
C_{55} &= G_{13} \\
C_{66} &= G_{12}
\end{aligned}
\tag{9-31}
$$

式中，$D^{-1}=1-2\dfrac{E_3}{E_1}\nu_{12}\nu_{23}\nu_{13}-\nu_{13}^2\dfrac{E_3}{E_1}-\nu_{23}^2\dfrac{E_3}{E_2}-\nu_{12}^2\dfrac{E_2}{E_1}$。

正如 C_{ij} 及 S_{ij} 的情况一样，材料对称性的提高可减少独立工程常数的个数。

应注意，在上述表达式中，C_{ij} 及 S_{ij} 的值取决于 1，2，3 轴沿材料单元立方体棱的方向分配。若选取单元体使得纤维方向平行于 1 轴，则柔性常数 S_{11} 代表材料沿纤维方向的柔度；相反，若选取单元体使得纤维方向平行于 2 轴，则 S_{11} 将代表材料沿垂直纤维方向的柔度。这两种方向的柔度可相差一个数量级。实际上单元体的选择可使纤维与三个轴倾斜一个任意的角度，在这种情况下，S_{11} 将是另一个值(其它 S_{ij} 也会变化)。这说明 S_{ij}(或 C_{ij})

的值是与所选单元体的轴与材料弹性主轴方向间的夹角有关。这一结论可能会使人误以为必须对材料所有可能的方向进行实验。显然，材料主轴相对于坐标轴的旋转并不能改变材料的固有性质。因此，由试样沿与坐标轴不同方向得到的参数值必定与某种固有材料常数有关，这部分内容将在下节论述。

• p. 433 •

9.2.2 取向转换

推导取向关系的思路是，考虑两个相同材料的参考立方体，其中一个立方体中材料主轴平行于立方体的轴(即坐标系轴)，而施加的载荷平行于立方体轴。在第二个立方体中，材料主轴则与施加于第一个立方体上的等效力成某一个任意角度，比较这两种情况下的弹性常数可以得到所需要的取向转换关系式。

在材料主轴与立方体轴相一致的情况下，可引用前一节所得到的结果。因此，在载荷场 F 作用下产生的应力张量、应变张量及变形 Δ 可以表示如下：

$$\boldsymbol{F} = \sigma \boldsymbol{e} \tag{9-32}$$

及

$$\Delta = \varepsilon \boldsymbol{e} \tag{9-33}$$

式中，$\boldsymbol{e}$ 是通用坐标($\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$)。

现考虑另一种情况，即材料主轴与 $\boldsymbol{e}$ 轴成一个任意角度，此时与材料主轴方向一致的矢量 $\boldsymbol{e}_1'$，$\boldsymbol{e}_2'$，$\boldsymbol{e}_3'$ 与 $\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$ 成任意角度，而矢量力 $\boldsymbol{F}_1$，$\boldsymbol{F}_2$，$\boldsymbol{F}_3$ 作用方向仍为 $\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$，就像在第一种情形时一样，因此载荷在两种情况下是相同的。

设力场 $\boldsymbol{F}$ 在 $\boldsymbol{e}'$ 坐标系中表示为 $\boldsymbol{F}_1'$，$\boldsymbol{F}_2'$，$\boldsymbol{F}_3'$，由它们可给出一个新的应力张量 σ'：

$$\boldsymbol{F}' = \sigma' \boldsymbol{e}' \tag{9-34}$$

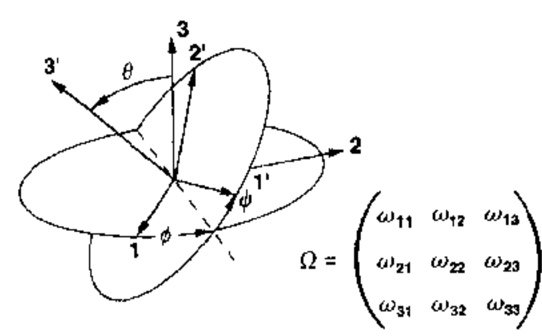
同样地，在 $\boldsymbol{e}'$ 坐标系中的变形分量将给出一个新的应变张量 ε'：

$$\Delta' = \varepsilon' \boldsymbol{e}' \tag{9-35}$$

为了进行比较，在 $\boldsymbol{e}'$ 坐标系中的量必须变换到 $\boldsymbol{e}$ 坐标系中的等效量，这可通过进行一个旋转变换 $\Omega(\theta,\phi,\psi)$ 而得到：

$$\boldsymbol{e}' = \Omega(\theta,\phi,\psi)\boldsymbol{e} \tag{9-36}$$

图 9-10 给出了轴的取向及 $\Omega(\theta,\phi,\psi)$ 的元素。旋转次序不同将得到不同的矩阵形式。实际上有六种方法表示总的取向状态。故有六种定义旋转角的方法。应特别注意旋转角的设置方法及相应的 Ω 形式，图(9-10)所给出的形式是物理学领域中的通用形式(Goldstein，1957)。



$$\omega_{11} = \cos\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\phi\sin\psi$$
$$\omega_{12} = \cos\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\phi\sin\psi$$
$$\omega_{13} = \sin\psi\sin\theta$$
$$\omega_{21} = -\sin\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\phi\cos\psi$$
$$\omega_{22} = -\sin\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\phi\cos\psi$$
$$\omega_{23} = \cos\psi\sin\theta$$
$$\omega_{31} = \sin\theta\sin\phi$$
$$\omega_{32} = -\sin\theta\cos\phi$$
$$\omega_{33} = \cos\theta$$

图 9-10 旋转变换 Eulerian 角的定义

由于 $\Omega^{-1}=\Omega^{t}$，所以 $\Omega^{t}\Omega=1$

Ω 中的元素必须满足下列关系：

• p. 404 •

$$\sum_{k=1}^{3}\omega_{ki}\omega_{kj}=\delta_{ij}\quad(i,j=1,2,3) \tag{9-37}$$

由(9-36)式，$\boldsymbol{F}'=\boldsymbol{\sigma}'\boldsymbol{\Omega e}$，但是载荷场 $\boldsymbol{F}'$ 可由同样的旋转变换与原载荷场 $\boldsymbol{F}$ 联系起来，即 $\boldsymbol{F}'=\boldsymbol{\Omega F}$，由此有 $\boldsymbol{\Omega F}=\boldsymbol{\sigma}'\boldsymbol{\Omega e}$，所以 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{\Omega}^{-1}\boldsymbol{\sigma}'\boldsymbol{\Omega e}$，或者因 $\boldsymbol{\Omega}^{-1}=\boldsymbol{\Omega}^t$，

$$\boldsymbol{F}=\boldsymbol{\Omega}^t\boldsymbol{\sigma}'\boldsymbol{\Omega e} \tag{9-38}$$

而在 $\boldsymbol{e}$ 坐标系中，$\boldsymbol{F}=\boldsymbol{\Omega e}$。上述结果表明，应力张量也可由“相似的”(或“对应的”)变换联系起来

$$\boldsymbol{\sigma}'=\boldsymbol{\Omega\sigma\Omega}^t \tag{9-39a}$$

这个矩阵表达式代表了 9 个等式

$$\sigma'_{ij}=\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}\omega_{ik}\omega_{jl}\sigma_{kl}\quad(i,j=1,2,3) \tag{9-39b}$$

按相同的方法也可将在两坐标系中的应变张量联系起来：

$$\in=\Omega^t\in\Omega \tag{9-40a}$$

它也代表了 9 个等式

$$\varepsilon_{pq}=\sum_{s=1}^{3}\sum_{t=1}^{3}\omega_{sp}\omega_{tq}\varepsilon'_{st}\quad(p,q=1,2,3) \tag{9-40b}$$

将 σ 与 $\in$ 联系起来的广义胡克定律可写成如下扩展形式：

$$\sigma_{kl}=\sum_{p=1}^{3}\sum_{q=1}^{3}C_{klpq}\varepsilon_{pq}\qquad(k,l=1,2,3) \tag{9-41}$$

将此式代入(9-39)式得

$$\sigma'_{ij}=\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}\omega_{ik}\omega_{jl}\sum_{p=1}^{3}\sum_{q=1}^{3}C_{klpq}\varepsilon_{pq} \tag{9-42}$$

再将(9-40b)式代入此式可得

$$\sigma'_{ij}=\sum_{s=1}^{3}\sum_{t=1}^{3}\left(\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}\sum_{p=1}^{3}\sum_{q=1}^{3}\omega_{ik}\omega_{jl}\omega_{sp}\omega_{tq}C_{klpq}\right)\varepsilon'_{st} \tag{9-43}$$

而将 σ' 与 $\in'$ 联系起来的广义胡克定律为如下形式：

$$\sigma'_{ij}=\sum_{s=1}^{3}\sum_{t=1}^{3}C'_{ijst}\varepsilon'_{st} \tag{9-44}$$

将(9-43)式与(9-44)式相比较可得

$$C'_{ijst}=\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}\sum_{p=1}^{3}\sum_{q=1}^{3}\omega_{ik}\omega_{jl}\omega_{sp}\omega_{tq}C_{klpq} \tag{9-45}$$

该式即为材料已知方向的弹性常数与实际材料在任意其它方向弹性常数之间的关系。

对柔性常数也可得到相似的关系

• p. 405 •

$$S'_{ijst}=\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3}\sum_{p=1}^{3}\sum_{q=1}^{3}\omega_{ik}\omega_{jl}\omega_{sp}\omega_{tq}C_{klpq} \tag{9-46}$$

对于各种取向变换，可采用更紧凑的缩并格式来表示，应力变换取如下形式：

$$\boldsymbol{\sigma}'=\boldsymbol{T\sigma} \tag{9-47}$$

式中，$\boldsymbol{\sigma}$ 是表示应力组元的 1×6 阶列矢量阵，$\boldsymbol{T}$ 为 6×6 阶矩阵，$\boldsymbol{T}$ 中的元素可通过将应力张量 $\boldsymbol{\sigma}$ 的扩展形式与缩并应力“矢量”$\boldsymbol{\sigma}$ 相比较而得到。表(9-2)给出了 $\boldsymbol{T}$ 中各元素。

表 9-2　旋转矩阵 T 的元素

i \ j	1	2	3	4	5	6
1	ω_{11}^2	ω_{21}^2	ω_{31}^2	$2\omega_{21}\omega_{31}$	$2\omega_{11}\omega_{31}$	$2\omega_{11}\omega_{21}$
2	ω_{12}^2	ω_{22}^2	ω_{32}^2	$2\omega_{22}\omega_{32}$	$2\omega_{12}\omega_{32}$	$2\omega_{12}\omega_{22}$
3	ω_{13}^2	ω_{23}^2	ω_{33}^2	$2\omega_{23}\omega_{33}$	$2\omega_{13}\omega_{33}$	$2\omega_{13}\omega_{23}$
4	$\omega_{12}\omega_{13}$	$\omega_{22}\omega_{23}$	$\omega_{32}\omega_{33}$	$\omega_{22}\omega_{33}+\omega_{32}\omega_{23}$	$\omega_{12}\omega_{33}+\omega_{32}\omega_{13}$	$\omega_{12}\omega_{23}+\omega_{22}\omega_{13}$
5	$\omega_{11}\omega_{13}$	$\omega_{21}\omega_{23}$	$\omega_{31}\omega_{33}$	$\omega_{21}\omega_{33}+\omega_{31}\omega_{23}$	$\omega_{11}\omega_{32}+\omega_{31}\omega_{13}$	$\omega_{11}\omega_{23}+\omega_{21}\omega_{13}$
6	$\omega_{11}\omega_{12}$	$\omega_{21}\omega_{22}$	$\omega_{31}\omega_{32}$	$\omega_{21}\omega_{32}+\omega_{31}\omega_{22}$	$\omega_{11}\omega_{32}+\omega_{31}\omega_{12}$	$\omega_{11}\omega_{22}+\omega_{21}\omega_{12}$

对应变也可得到相似的表达式：

$$\varepsilon' = T\boldsymbol{\varepsilon} \tag{9-48}$$

6×6 矩阵 $\boldsymbol{T}$ 有一个不很方便的特征，即其逆距阵不等于其互换矩阵，为弥补此不足，对应力及应变张量引入另一套缩并法则：

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ii} &= d_i \qquad (i = 1,2,3) \\ \varepsilon_{23} &= \frac{d_{23}}{\sqrt{2}} = \frac{d_4}{\sqrt{2}} \\ \varepsilon_{13} &= \frac{d_{13}}{\sqrt{2}} = \frac{d_6}{\sqrt{2}} \\ \varepsilon_{12} &= \frac{d_{12}}{\sqrt{2}} = \frac{d_6}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{9-49}$$

及

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} &= f_i \qquad (i = 1,2,3) \\ \sigma_{23} &= \frac{f_{23}}{\sqrt{2}} = \frac{f_4}{\sqrt{2}} \\ \sigma_{13} &= \frac{f_{13}}{\sqrt{2}} = \frac{f_5}{\sqrt{2}} \\ \sigma_{12} &= \frac{f_{12}}{\sqrt{2}} = \frac{f_6}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{9-50}$$

式中，d_{ij}及 $f_{ij}(i\neq j)$与以 ij 面对角线伸长表示的应变及相应的应力的投影有关。

在这套约化法则下，应变张量的独立组元可表示为一个 1×6 阶矢量 $\boldsymbol{d}$，其组元为 d_i；应力张量可表示一个 1×6 阶矢量 $\boldsymbol{f}$，其组元为 f_i，所以

$$\begin{aligned} \boldsymbol{f}' &= \boldsymbol{R}\boldsymbol{f} \\ \boldsymbol{d}' &= \boldsymbol{R}\boldsymbol{d} \end{aligned} \tag{9-51}$$

• p. 406 •

将$\sqrt{2}$因子包含在变换矩阵 $\boldsymbol{T}$ 中得到一个 6×6 阶矩阵 $\boldsymbol{R}$，该阵具有 $\boldsymbol{R}^{-1}=\boldsymbol{R}^t$ 的有用特性。

对新约化应力及应变张量，其胡克定律为如下形式：

$$\boldsymbol{f} = \boldsymbol{c}\boldsymbol{d}$$

或等效地

$$d = sf \tag{9-52}$$

式中，$\boldsymbol{C}$ 及 $\boldsymbol{S}$ 的组元与四阶张量有下列关系：

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &\rightarrow C_{pq}/m_p m_q \\ S_{ijkl} &\rightarrow S_{pq}/m_p m_q \end{aligned} \tag{9-53}$$

式中，对 $k=1,2,3$，$m_k=1$；对 $k=4,5,6$，$m_k=\sqrt{2}$。

弹性常数矩阵及柔性常数矩阵的旋转变换如下：

$$A' = RAR^t \tag{9-54}$$

式中，$A=C$ 或 S。

尽管使用新缩并法则具有数学处理简便的优点，但容易导致弹性常数和柔性常数的混淆，因此，仍将采用标准缩并法则的传统定义。然而，新缩并法则对计算 T^{-1} 既方便又可靠，其方法为，传统应力或应变矢量（$\alpha=\varepsilon$ 或 σ）与新缩并法则下应力或应变矢量（$\beta=\alpha$ 或 f）的关系为 $\alpha=n\beta$，其中 n 为一个 6×6 矩阵，在该矩阵中，$n_{11}=n_{22}=n_{33}=1$，$n_{44}=n_{55}=n_{66}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$，其余元素为 0。

标准缩并矢量的旋转变换是 $\alpha'=T\alpha$；因此 $n\beta'=Tn\beta$，所以有

$$\beta' = n^{-1}Tn\beta \tag{9-55}$$

然而，$\beta'=R\beta$，所以

$$T = nRn^{-1} \tag{9-56}$$

当 $R^{-1}=R^t$ 时，$T^{-1}=nR^{-1}n^{-1}$，由(9-56)式得：

$$R^{-1} = R^t = n^tT^t(n^{-1})^t = nT^tn^{-1} \tag{9-57}$$

因而有

$$T^{-1} = NT^tN^{-1} \tag{9-58}$$

式中，$N=nn$，$N_{11}=N_{22}=N_{33}=1$，$N_{44}=N_{55}=N_{66}=\dfrac{1}{2}$，其余元素为 0，由(9-58)式可直接求得 T^{-1}。

总之，旋转变换可由下列矩阵关系给出：

$$\begin{aligned} \sigma' &= T\sigma \\ \varepsilon' &= T\varepsilon \\ C' &= TCT^{-1} \\ S' &= TST^{-1} \end{aligned} \tag{9-59}$$

· p. 407 ·

9.3 连续纤维复合材料的细观力学模型

非均质材料细观力学分析的关键问题是如何处理与施加在宏观物体上的外力相协调的内应力（或内应变）场。此内应力场会受到以下三个因素的影响：(i)组元性能的相对量级；(ii)各相的尺寸、形状及相对取向；及(iii)各相的排布几何。

第二个更为复杂的问题是如何确定描述微观结构特征的主结构参数。尽管这对连续纤维复合材料不是很重要，但对短纤维及颗粒增强复合材料而言，选择合适的且能通过实验验证的统计结构参数则成为主要问题。

基于上述第二个问题的复杂性，将首先考虑连续纤维复合材料这种简单情况，其分析的基本原理可推广到其它非均质材料系统上，如短纤维复合材料、颗粒复合材料、片状复合材料、以及"晶态"金属和半晶态聚合物。

在本小节中仅讨论连续纤维复合材料单向层板的情况。从制造及理论分析的角度来看，这种单层板都可作为复合材料的基本单元。大多数实际应用的复合材料层合板是由数个连续纤维单层板堆积而成的，其中每片层板的纤维方向都按预定的角度排铺。在理论分析时也如制造时一样，单层板可作为复合材料的基本结构单元。现已有较成熟的"层板理论"可利用单层板的性能来预测复杂复合材料结构的性能。层板理论的出发点是已知单层板的性能，因此，本节所述的细观力学模型提供了复合材料成分与性能之间的联系。

单向层板的性能在沿着及垂直于纤维方向上是不同的，沿纤维方向的特性更多地体现了纤维的特性，而垂直于纤维方向的性能则更倾向于体现基体的性能。因此有必要以坐标系来区分层板的不同方向：以1轴平行于纤维；2轴在单层板面内并垂直于纤维；3轴则垂直于层板平面。指数"1"(常用于代表沿1轴的方向)经常由符号"L"取代，以表示纵向(即纤维方向)；符号"T"表示在层板平面内的横向(即"2"方向)，下标f代表与纤维有关的量(如 $P_f=E_f,G_f,\cdots$)，下标"m"则表示与基体有关的量(如 $P_m=E_m,G_m,\cdots$)。

• p. 108 •

基体相通常是各向同性的，只用两个独立的参数(如 E_m,G_m)即可表征其弹性性能。然而，填充物的存在可能会导致基体的各向异性。在更复杂的情况下，由大块树脂和薄膜树脂得到的弹性性能不总是和复合材料系统中树脂的性能相同，这是因为残余应力及其它制备因素能够影响它们的"原位"性能。玻璃纤维通常是各向同性的，只有两个独立的弹性常数(如 E_f 及 G_f)。然而，其它纤维，如碳纤维和有机纤维是横观各向同性的，使得垂直于纤维的性能不同于沿纤维方向的性能，此时表征纤维组元的弹性需要5个独立的参数。不幸的是，纤维的横向性能很难测量，以致横向纤维特性经常不能很好地表征。在某些情况下，纤维横截面并非为圆形，但若在制备单层板时纤维随机排列，则将纤维横截面当作圆形来考虑并不会对性能预测带来明显的误差。

即使是在纤维及树脂基体均为各向同性的情况下，描述单层板弹性所需的独立参数的个数也是由纤维的排列几何来支配的。如果纤维以矩形阵列排布，则单向复合材料为正交各向异性，有9个独立弹性常数，因此，以组元的性能和体积分数来预测单层板弹性就需要9个关系式。若纤维为更高对称性的正方阵列，则独立参数减少到6个；在六方(紧密)排列及随机排列两种情况下，单层板为横观各向同性，有5个独立参数。六方及随机排列是实际复合材料中最常见的形式。

原则上，在给定了系统的几何参数(纤维形状、排列形式、间距)；单层板表面载荷的分布；以及纤维与基体间的结合性以后，可以求得单层板的平均弹性性能。平均体积性能可通过取合适的"体积"平均值来确定，由此将组元的性能及体积分数与单层板的平均性能联系起来。实际上，在分析时还要引入一些简化假设，或者对特殊情况进行详细的数字计算。迄今在采用各种各样的简化假设后已得到了大量的预测公式，这些公式中绝大多数都共享下列通用假设：(i)相界面直接接触并结合(化学的或物理的)完好，使得界面处不滑移；(ii)仅分析材料的载荷(或变形)的总体平均响应。这些假设对材料处于小变形时是合适的，因此不会限制这些公式在弹性性能方面的应用。

在采用了关于内应力-应变场的本质及内部几何特征的假设以后，可用数学方法来分析力学性能。由于很难通过实验提供相的尺寸、形状、取向及间矩分布等数据，因此常常对其作出假设。预测弹性性能有各种方法，它们是由引入假设的不同性质而区分的，大致有以下几类：(1)数字计算法；(2)材料力学法；(3)自适应场(或埋入)法；(4)极限法；(5)半经验法。数字计算法极大地依赖于级数展开式及数字分析技术，这要求增强相排列很规则，以使之能对体系的典型重复单元进行分析处理。Adams 及 Tsai(1969)的分析是该方法的一个例子。由数字计算所得结果仅适用于该分析中的材料及几何学特征。这种方法普遍性较差，限制了其应用，所以发展前途不大。尽管如此，该方法可检验用于推导"紧凑形式"代数关系式的简化假设。

· p. 409 ·

材料力学法是最简单的、因此也是最常用的方法，混合法则就是由材料力学法推导得来的。与材料力学法相反，自适应场法引入了有关复合材料微结构的简化假设，以便得到更合理的内应力及内应变分布形式。此法中引入的简化对连续纤维复合材料并不重要，但对短纤维及颗粒增强复合材料却特别重要。

极限法采用变分学原理得出弹性性能的上、下限，从而避免了处理微结构及内应力-应变场的问题。极限法分析的结果仅仅在当上、下限很接近以致它们所包括的性能值是处在实验误差之内时，才是有效的预测。事实上，纵向性能的上、下限是如此接近，以致可汇聚在纵向性能混合法则的结果附近。然而，横向性能及剪切模量的上、下限却隔得很远，以致不能提供有效的预测。

由于理论分析的困难性和计算的复杂性，促进了半经验模型的发展。在各种半经验模型中，Halpin 及 Tsai1969 年提出的混合法则最有潜力，此外，Halpin-Tsai 方程还可用来检验其它各种模型。

9.3.1 材料力学法

预测弹性性能的最简单模型可通过模拟弹簧对载荷的响应而获得。分析纵向性能时可设想材料中的组元分别承担部分载荷，且其关键假设之处在于每个组元都发生同样的应变。该方法可得到下列简单的线性关系式：

$$\boldsymbol{P}^* = \sum_{i=1}^{n} v_i P_i \tag{9-60}$$

式中，P_i 为 i 组元任意一种力学性能，浓度项 v_i 是 i 组元的体积分数，可由下式求得：

· p. 410 ·

$$v_i = V_i/V \tag{9-61}$$

式中，V_i 是 i 组元所占总体积，V 是单层板的总体积。体积分数必须满足下列关系：

$$\sum_{i=1}^{n} v_i = 1 \tag{9-62}$$

对两组元($n=2$)纤维/树脂复合材料，(9-60)式变为

$$\boldsymbol{P}^* = v_f P_f + v_m P_m \tag{9-63}$$

其中 $v_f + v_m = 1$　或 $v_m = 1 - v_f$。

如果纤维的性能 P_f 远远大于相应的基体性能 P_m，则基体对复合材料性能的贡献可

以忽略，以致复合材料的性能由纤维控制，即 $P^* \approx v_f P_f$。

在分析横向力学性能时，可设想组元串联在一起受载，其关键的假设是每个组元受到相同的应力。该模型得到下列简单的倒数关系：

$$\frac{1}{P^*} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{v_i}{P_i} \right) \tag{9-64}$$

式中，P_i 也是 i 组元的某一种性能，v_i 是 i 组元的体积分数。为二组元($n=2$)纤维/树脂复合材料，上述关系变为

$$\frac{1}{P^*} = \frac{v_f}{P_f} + \frac{v_m}{P_m} \tag{9-65}$$

在这种情况下，如果纤维性能 P_f 远大于基体性能 P_m，则 $\left(\frac{v_f}{P_f} \right)$ 式与 $\left(\frac{v_m}{P_m} \right)$ 项相比可被忽略，因此有 $\left(\frac{1}{P} \right) \approx \frac{v_m}{P_m}$ 或 $P \approx \left(\frac{P_m}{v_m} \right)$，即复合材料的横向性能主要由基体控制。

上述简单关系式就是众所周知的"混合法则"。已经证明，连续纤维复合材料纵向性能用混合法则来预测与实测结果符合良好。从连续纤维增强复合材料内部结构的角度来看，这一结果并不令人惊奇；纤维的连续性保证了沿平行纤维方向的应变场是基本均匀的，即纤维和树脂两组元的应变量是相同的。

相反，由(9-64)式表示的横向性能(以及剪切模量)的混合法则却给出了偏低的预测即横向性能(及剪切模量)总是大于由横向混合法则预测的值。这个差异是由均匀应力假设造成的，很显然，垂直于纤维方向的应力场在纤维相与基体相中是周期性波动的。因此，预测连续纤维复合材料性能的主要困难在于预测横向性能及剪切模量。可以预料这种情形在预测短纤维及颗粒复合材料的横向性能时也会遇到；即使所有的短纤维都完全平行排列，纤维端部的不连续性也会造成内应力及应变场沿纤维方向产生波动。因此对连续纤维复合材料以及短纤维和颗粒复合材料进行横向性能预测时，必须修正模型。显然，横向性能对在简单材料力学法中所忽略的结构特征很敏感，现已提出了几个考虑结构对应力和应变场影响的修正模型。在这些模型中将内部结构分成两类区域，一类为均匀应力区、另一类为均匀应变区，此两类区域交替周期性排列成整体结构，Shaffle(1964)模型是这一类模型中的典型。该模型将结构区分为两类，第一类为圆柱体，其中心为圆形截面纤维、外围环绕一层基体相，柱体中的纤维与基体为串联耦合；第二类为剩余基体相，它们将圆柱体分割开，这第二类区域与第一类的圆柱体构成并联耦合。组元的体积分数由纤维直径和纤维排列间距决定。遗憾的是，这种修正对简单横向法则的结果只有微小的改善。

• p. 411 •

总之，材料力学法的主要特征是均匀应力或均匀应变假设。在上述的修正模型中仍保留了这种假设。正如 Hill(1964)指出的那样，基于均匀应力或均匀应变假设的这些模型没有一个是严格正确的；在恒应变假设下，界面力不平衡；而在恒应力假设下，存在界面不连续性。尽管有这些限制，这些模型对理解复合材料的性能还是很有帮助，并且能在最小计算工作量的条件下为材料设计提供指导。这些模型可进一步方便地推广到多相材料中。

简单混合法则虽不够严格，但适合于预测连续纤维复合材料的纵向性能。由于这些模型的公式中并不包含与纤维形状、排列几何及纤维间距有关的参数，有理由认为这些因素不会对连续纤维复合材料的纵向性能产生明显的影响。根据预测公式，纤维和基体对复合

材料性能的影响直接正比于它们的体积分数以及相应的组元性能。如果纤维与基体的性能明显不同，则性能最高的组元将支配复合材料的纵向性能。特别是，在高性能复合材料中，基体相对模量的贡献通常可以忽略，以致纵向模量与树脂体系的选择无关。

相反，剪切模量和横向性能对纤维形状、排列几何及纤维间距很敏感，并且对推导预测公式的简化假设也很敏感。复合材料的剪切模量及横向性能强烈地依赖于基体的性能，这是在选择作为基体的树脂种类时必须要考虑的。

相比于其它模型，简单横向混合法则能得到保守的预测。以后的分析将表明，单向复合材料的有效性能总是大于简单横向混合法则的预测值。

· p. 412 ·

9.3.2 自适应场或埋入模型

为克服材料力学法中由均匀应力场或均匀应变场假设带来的误差，一些研究者提出了另外一些模型，其中引入了对组元相几何的简化假设，因而改善了对内应力-应变场的描述。Hill(1965a)、Whitney 及 Riley(1966)、Whitney(1967)及 Hermans(1967)等人的工作是专门针对连续纤维复合材料的。

图 9-11 示意地给出了两种相的几何模型化方法，其中图 9-11(a)为"单埋入"模型，它是由 Hill(1965a)提出的，其特征是将一根典型(平均)纤维埋入一种假设性能与复合材料总体平均(或"有效")性能相同的介质中。在此假设下，采用弹性理论可确定"自适应"(自协调)应力场以及介质的有效性能。从计算的角度来看，Hill 模型颇不方便(即有效剪切模量必须解多项式方程的根才能得到)，此外在低体积分数复合材料中，Hill 模型也不适用(Christensen，1979)。

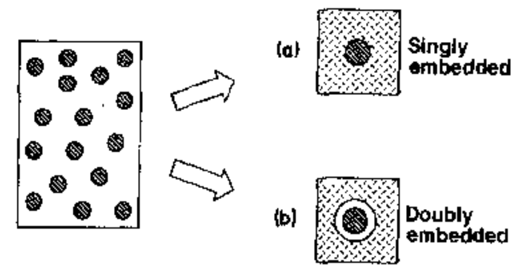


图 9-11 自适应场方法几何模型的简化

图 9-11(b)所示为"双埋入"模型，它是更为理想且更易数学处理的。在该模型中，一个典型(平均)的纤维埋入一个连续基体相的微米级区域内，这个复合单元再埋入一均匀介质中，此均质外层为横观各向同性，其性能与复合材料的有效性能相同。同心柱体基体的体积分数应与单向复合材料基体体积分数相同，纤维体积分数的确定也限定了基体圆柱与纤维圆柱的相对尺寸。

在仅仅沿纵向才为均匀应变的假设下，可求得自适应内应力场以及复合材料有效性能的预测公式。

· p. 413 ·

"双埋入"模型的关键是将复合材料的微结构简化成如图 9-11(b)所示的埋入柱体，在此简化条件下，可得到比材料力学法更为严格的内应力及应变场分布。该埋入柱体为正交各向异性，而一般单向层板为横观各向同性，故假设垂直于单层板平面的性能与单层板面内的横向性能相同。由于横观各向同性材料的性能可由五个独立参数的任一方程组来表征，故仅需 5 个关系式即可用组元的性能来预测单层板的性能。使用平面应变体积模量 k_T 作为独立参数之一进行数学处理比较方便。E_{22}值可由下式给出：

$$E_{22} = \frac{1}{\frac{1}{4k_T} + \frac{1}{4G_{23}} + \frac{\nu_{12}^2}{E_{11}}} \tag{9-66}$$

由该模型预测的平面应变体积模量 k_T、纵向杨氏模量 E_{11}、泊松比 ν_{12}及剪切模量 G_{12}值与 Hashin(1965)及 Hill(1964)所报道的对纤维横向任意排列的改良下限预测值相符。

"双埋入"模型对上述四个弹性常数的预测也与"复合柱体结构模型"(Hashin 及 Rosen,1964)所得到的结果相符。在上述几何模型中,是将半径为 a 的无限圆柱形纤维埋入一个半径为 b 的连续基体相圆柱体中,对每一个柱体,a/b 比值应为常数;然而 a 和 b 的绝对值可降低到极小的尺度,以便能得到大量的填充组合体。在复合柱体结构模型中,G_{23}的精确解是不存在的,然而可得到它的上、下限值(Hashin 及 Rosen,1964)。

由 Hermans 双埋入模型求得的横向剪切模量 G_{23}也与改良下限法预测值相符;然而,Christensen(1979,及 Christensen 和 Lo,1979)指出,G_{23}的预测也有误差,并给出了 G_{23}的修正形式,最终得到的表达式较复杂,其预测结果接近于低纤维体积分数及高纤维体积分数材料的改良下限法预测值,而对中等纤维体积分数,却略高于改良下限值。Christensen 推荐使用下限法公式作为 G_{23}的预测公式。

应该注意,埋入模型公式中不含有与纤维横截面形状及纤维排列几何特征有关的参数,这是因为由图 9-11b 所示的几何学简化导致微结构细节丧失。此外,由埋入柱体模型引入的简化掩盖了邻近纤维的相互影响作用。

• p. 414 •

9.3.3 极限法

本法直接分析复合材料性能的上、下限,因而避免了涉及与微观结构以及内应力-应变场特征的有关问题。由极限法得到的结果,如果上、下限足够接近(或"紧密")以致它们所包括的真实性能处在各种实验方法的固有误差之内,则可作为复合材料弹性性能预测的指导,因此极限法及其改进的研究得到很大发展。

极限法的出发点是分析经受变形材料的能量值。一个非均质系统的有效弹性常数 $\boldsymbol{C}^*$及柔性常数 $\boldsymbol{S}^*$可以由均匀材料的同样性能来定义(计算),条件是当均质系统受到与非均质系统同样的表面位移及外力时,具有相等的自由能。

对线弹性材料,弹性储能可以表示为下列两种形式:

$$U_\varepsilon = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6}\varepsilon_i C_{ij}\varepsilon_j \tag{9-67}$$

和

$$U_\sigma = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6}\sigma_i\left(\frac{S_{ij}}{m_i m_j}\right)\sigma_j \tag{9-68}$$

式中,当 $k=1,2,3$ 时,$m_k=1$;当 $k=4,5,6$ 时,$m_k=2$,它是为补偿四阶有序柔性张量的缩并($S_{ijkl} \to S_{pq}$)而引入的。U_ε 强调了应变场的作用,而 U_σ 则强调了应力场的作用。这两个式子对均质材料是等效的;但对非均质材料,在进行了有关应力场及应变场的简化假设后,这两种形式会产生明显的差异。

极限法正是通过"最小功"原理及"最小势能"原理分别处理 U_ε 和 U_σ,并利用其差异而求得性能的上、下限值。所谓最小功原理是指非均质材料的实际能量永远不会超过由

U_s 计算所得值；最小势能原理是指实际能量永远小于 U_ε 值。而实际能量就是非均质材料储存的能量，该非均质材料的弹性常数 C^* 及柔性常数 S^* 就是复合材料的有效弹性常数和柔性常数。这两种形式的能量理论分别提供了弹性常数 C^* 及柔性常数 S^* 的上限值。然而，由于柔性常数与工程常数呈倒数关系，S^* 的上限就等于工程弹性常数的下限，所以，从这两种能量可分别求得工程弹性常数的上限（通过 C^*）和下限（通过 S^*）。

通过提出一个静态等效容许应力场（与表面力相协调）来分析 U_s，可推导出极限预测公式。相似地，计算 U_ε 时，可设想一个与物体外表面位移相协调的平衡位移场。选择合适的容许应力场及容许应变场是极限法的关键。最简单的协调场是均匀应力场或均匀应变场。由这些容许场可得到最初的极限预测公式，并由它们求出的上、下限却隔得太开（即差距过大），以致用处不大。采用变分方法处理协调容许场，可得到更“紧密”的上、下限值，这种改良极限法不仅能保证容许场与表面力场及表面位移相协调，而且能得到最小的 U_ε 和 U_s 值。变分处理方法针对连续纤维复合材料颇为特殊，更普通的方法提供了能适用于广泛非均质材料的基础，而连续纤维复合材料只是其中的一个特例。

• p. 415 •

采用改良极限法需要了解微结构的特征。由于这一点不易满足，故对连续纤维复合材料，只能针对给定的组元性能和体积分数而建立改良极限预测公式，由此计算所得的某些弹性常数的上、下限仍然隔得太开。幸运的是，纵向性能的改良上、下限却间隔很小，几乎在所有场合下都能汇集到混合法则的附近。因此，对连续纤维复合材料，即使不知道详细的微结构特征，改良极限法也可对纵向性能作严格的理论预测。

应用极限法时，采用单位体积平均能量（即能量密度），比变形体总能量更有效。材料的能量密度如下：

$$\langle\langle U \rangle\rangle = \frac{1}{V}\iiint U(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{9-69}$$

式中，x,y,z 是笛卡尔坐标，它定义了材料内部某一点的位置，$U(x,y,z)$ 为能量函数，其值与位置有关。这种能量的归一化处理去除了尺寸的因素，直接表征了材料储存弹性能的固有能力。(9-69)式经常写成如下更紧凑的形式：

$$\langle\langle U \rangle\rangle = \frac{1}{V}\int U(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V \tag{9-70}$$

式中，$\boldsymbol{r}=r_1\boldsymbol{e}_1+r_2\boldsymbol{e}_2+r_3\boldsymbol{e}_3$，它是由原点到某任意一点的位置矢量，$r_i$ 为 $\boldsymbol{r}$ 矢量沿 $\boldsymbol{e}_i$ 轴的分量，积分符号意味着体积元 $\mathrm{d}V$ 在整个物体上进行积分。

能够与表面应变 ε_k^0 相容的最简单容许应变场是均匀应变，

$$\varepsilon_k' = \varepsilon_k^0;\quad (k=1,2,\cdots,6) \tag{9-71}$$

在此要求下：

$$C_{ij}^* \leqslant \frac{1}{V}\int C_{ij}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V \tag{9-72}$$

弹性常数在每个组元内都是恒定的，即当 $\boldsymbol{r}$ 落在纤维内时，$C_{ij}(\boldsymbol{r})=C_{ijf}$；当 $\boldsymbol{r}$ 落在基体相内时，$C_{ij}(\boldsymbol{r})=C_{ijm}$，故上式可表示为

$$\frac{1}{V}\int C_{ij}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V = \frac{V_f}{V}\langle C_{ijf}\rangle + \frac{V_m}{V}\langle C_{ijm}\rangle \tag{9-73a}$$

因此 $$\frac{1}{V}\int C_{ij}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V = v_\mathrm{f}\langle C_{ijf}\rangle + v_m\langle C_{ijm}\rangle \tag{9-73b}$$

式中，v_f 及 v_m 分别为纤维和基体的体积分数。

此公式就是经典的 Voigt 模型(1910)

$$\ll C_{ijf} \gg = v_\mathrm{f}\langle C_{ijf}\rangle + v_\mathrm{m}\langle C_{ijm}\rangle \tag{9-74a}$$

• p. 416 •

或矩阵形式：

$$\ll \boldsymbol{C}^{\mathrm{v}} \gg = v_\mathrm{f}\langle \boldsymbol{C}_\mathrm{f}\rangle + v_m\langle \boldsymbol{C}_\mathrm{m}\rangle \tag{9-74b}$$

$\langle \boldsymbol{C}_\mathrm{x}\rangle$ $(\mathrm{x}=f,m)$表示弹性常数的平均值，如果平行排布的纤维及基体是横观各向同性或各向同性的，则$\langle \boldsymbol{C}_\mathrm{x}\rangle=\boldsymbol{C}_\mathrm{x}$；否则须对纤维取向进行平均化以求得这些参数。双括号≪ ≫表示对整个位置及微结构取平均值，参见(9-128)式。

Voigt 模型是简单材料力学法的直接推广，它分析的是弹性常数而非工程常数，因而弥补了材料力学法中忽略的泊松效应。

在(9-71)式的简单容许场下，有效弹性常数的上限为

$$\boldsymbol{C}^* \le \ll \boldsymbol{C}^{\mathrm{v}} \gg (= v_\mathrm{f}\boldsymbol{C}_\mathrm{f} + v_\mathrm{m}\boldsymbol{C}_\mathrm{m}) \tag{9-75}$$

由均匀应变场能得到性能上限的事实可理解如下，因为非均质材料的弹性场 $C_{ij}(\boldsymbol{r})$是非均匀的，因而一个均匀应变场将导致一个非均匀应力场。如果设想一个具有均匀应变的非均质系统，相应的非平衡应力场将趋向于使系统的组元组产生位移，故均匀应变的情况是一个高于静态平衡时的能量状态，因此，Voigt 模型计算的能量将大于实际材料的能量，所以 Voigt 模型理论值可作为弹性常数的上限。

设容许场为简单均匀应力场，可求得下限，即设

$$\sigma_k^{\mathrm{r}}(\boldsymbol{r}) = \sigma_k^0;\ (k = 1,2,\cdots,6) \tag{9-76}$$

在此条件下有：

$$S_{ij}^* \leqslant \frac{1}{V}\int S_{ij}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V \tag{9-77}$$

另外

$$\frac{1}{V}\int S_{ij}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V = v_\mathrm{f}\langle \boldsymbol{S}_{ijf}\rangle + v_\mathrm{m}\langle \boldsymbol{S}_{ijm}\rangle \tag{9-78}$$

式中，$\langle \boldsymbol{S}_{ijx}\rangle$ $(x=f,m)$表示平均柔性常数。此式即为经典的 Reuss 模型(1929)

$$S_{ij}^{\mathrm{R}} = v_\mathrm{f}\langle S_{ijf}\rangle + v_\mathrm{m}\langle S_{ijm}\rangle \tag{9-79a}$$

或表示成矩阵形式为

$$\ll \boldsymbol{S}^{\mathrm{R}} \gg = v_\mathrm{f}\langle \boldsymbol{S}_\mathrm{f}\rangle + v_\mathrm{m}\langle \boldsymbol{S}_\mathrm{m}\rangle \tag{9-79b}$$

如前所述，当纤维为横观各向同性或各向同性时，平均柔性常数(即有效柔性常数)与柔性常数相同。

在(9-76)式表示的简单容许场下，对横观各向同性或各向同性纤维，有效柔性常数的极限如下：

$$S_{ij}^* \leqslant \ll S_{ij}^R \gg (= v_\mathrm{f}S_{ijf} + v_\mathrm{m}S_{ijm}) \tag{9-80}$$

• p. 417 •

由于 $S_{11}=\frac{1}{E_\mathrm{L}}$，$S_{22}=\frac{1}{E_\mathrm{T}}$，…，Reuss 模型等效于简单横向材料力学模型。因此该模型得出的

是弹性性能的绝对下限。得到这一结果并不令人惊奇，因为这两种模型都是建立在均匀应力场假设的基础上的，任何假设均匀应力场所得结果一定能满足力学平衡条件，然而由于非均匀柔性场 $S_{ij}(\boldsymbol{r})$，从位移场不再连续的角度看，相应的应变场不再相容。如果设想一个具定均匀应力场的多相体系，在相界附近出现材料的重叠或空洞，这对相界完好结合的体系是不允许的，为调节位移场以消除重叠及空洞，需要额外的能量来弯曲或扭曲材料组元以适应相容的位置。Reuss 模型及材料力学模型都忽视了这一效应。所以由这两个模型计算的能量值将低于真实的情况，从而提供的是低限值。

极限法适用的普遍性引起了人们理论研究的热情，持续不断的努力来发展改良极限法，以求缩小多相体系弹性性能上、下限的间隔。这些改良模型的共同点是对容许场的选择加一个附加条件，即选择能给出最小可能能量的协调容许场。

减小能量可得到更紧密的上、下限，这种优化容许场可由变分法获得，其基本思路是分析和处理真实材料与某一均质参考材料之间的偏差。假设引入一均质材料作为参考系统，其弹性常数为 $\boldsymbol{C}^0$，在受到与所研究复合材料相同的载荷-变形模式时，其内部产生均匀应力及应变场，它与复合材料的真实应力场 $\sigma(\boldsymbol{r})$ 和应变场 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r})$ 之间有偏差，即真实应力场和应变场是波动的（起伏的），下列偏差量的引入就是表征这种波动的：

$$p_{ij}(\boldsymbol{r}) = \sigma_{ij}(\boldsymbol{r}) - \sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3} C^0_{ijkl}\varepsilon_{kl}(\boldsymbol{r}) \tag{9-81a}$$

$$u_i'(\boldsymbol{r}) = u_i(\boldsymbol{r}) - u_i^0 \tag{9-81b}$$

$$\varepsilon_{ij}'(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_{ij}(\boldsymbol{r}) - \varepsilon_{ij}^0 \tag{9-81c}$$

$$R_{ijkl}(\boldsymbol{r}) = C_{ijkl}(\boldsymbol{r}) - C^0_{ijkl} \tag{9-81d}$$

$$H_{ijkl}(\boldsymbol{r}) = R^{-1}_{ijkl}(\boldsymbol{r}) \tag{9-81e}$$

式中，$p_{ij}(\boldsymbol{r})$ 是组元应力极化张量，它是由 Eshelby（1957，1961）引入，随后由 Hashin 及 Shtrikman（1962a，1963）作为变分法中主要变量来处理的，R_{ijkl} 为弹性参数相对于参考材料的波动，ε' 为应变场的波动，u_i' 为位移场的波动。

这种改良极限法的关键在于定义了一个既能同时满足所有连续性及平衡条件，又能得出系统能量密度最小可能值的容许应力极化张量 p_{ij}^i，对其所进行的变分处理可得到下列结果（Hashin 及 Shtrikman，1962a，b，1963）：

• p. 418 •

目标函数

$$U_k = U^0 - \iint\left[\frac{1}{2}p_{ij}H_{ijkl}p_{kl} - p_{ij}\varepsilon^0_{ij} - \frac{1}{2}p_{ij}\varepsilon'_{ij}\right]\mathrm{d}V \tag{9-82}$$

式中，U^0 为参考系统的平衡应变能。

附加条件

$$(C^0_{ijkl}\varepsilon'_{kl} + p_{ij})_{,j} = 0 \tag{9-83a}$$

$$\varepsilon'_{ij} = \frac{1}{2}(u'_{i,j} + u'_{j,i}) \tag{9-83b}$$

$$u_i'(s) = 0 \tag{9-83c}$$

式中，s 表示物体的表面。

静态条件：

$$p_{ij} = R_{ijkl}(\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl}) \tag{9-84}$$

受附加条件支配，当(9-84)式被满足时，(9-82)式的目标势是静态的，(9-82)式的平衡应变能 U_b 满足下列不等式：

$$U_b \geq U_h \quad (\text{当 } R_{ijkl} \text{ 为正时}) \tag{9-85a}$$

$$U_b \leq U_h \quad (\text{当 } R_{ijkl} \text{ 为负时}) \tag{9-85b}$$

这个结果有一个十分方便的特点：上、下两个极限值都可以通过调整任意参考系统而求得。不幸的是，所有 p_{ij} 及 ε_{ij} 的容许近似场在代入目标势中作极限计算时都必须满足附加条件。这一困难可通过建立一个约束自由变分问题来加以解决(Wu 及 McCullough，1977)，其原理是，如果 p_{ij} 作为独立变量张量函数来处理，ε_{ij}' 场可由(9-83)式的附加条件完全确定，这三个方程演变成一个具有弹性常数为 C_{ikjl}^0 均质材料在均匀边界条件及物体力场 $p_{ij,j}$ 条件下的静弹性理论问题。最终应变场 ε_{ij}' 可通过一个带 Green 张量函数作为权重因子的积分而以 p_{ij} 来表示。所以由给定 p_{ij} 场所确定的 ε_{ij}' 能自动满足附加条件，将此方程带入目标函数(9-82)式，以消去 ε_{ij}'，可得仅带一个变量 p_{ij} 的约束自由体。

采用这个方法所得结果表明，对一个平均应变为 ε_{ij}^0 的受载系统，单位体积平衡应变能由目标势的静态值给出：

$$\begin{aligned} \ll U_R \gg = & \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}^0 C_{ijkl}^0 \varepsilon_{kl}^0 - \frac{1}{2} \ll p_{ij} H_{ijkl} p_{kl} \gg + \ll p_{ij} \gg \varepsilon_{ij}^0 \\ & + \frac{1}{2}\int G_{ijkl}^0(r) \ll p_{ij}'(r') p_{kl}'(r' - r) \gg \mathrm{d}V \end{aligned} \tag{9-86}$$

式中，静态值由 $\ll U_R^S \gg$ 表示，它相当于当 R_{ijkl} 为正值时的最大值及当 R_{ijkl} 为负值时的最小值。

(9-86)式中的积分项含有一个两点相关函数 $\ll p_{ij}'(r') p_{kl}(r'-r) \gg$，现已知如果该两点相关函数呈椭圆或圆柱对称性，则(9-86)式的积分式可表示为(Wu 及 McCullough，1977)

$$\frac{1}{2}\int G_{ijkl}^0(r) \ll p_{ij}'(r') p_{kl}'(r' - r) \gg \mathrm{d}V = \frac{1}{2} E_{ijkl}^0 p_{ij}'^{t} p_{kl}'^{t} \tag{9-87}$$

式中，$\boldsymbol{E}_{ijkl}^0$ 为一个常数张量。能量的静态值由下式给出：

$$\ll U_R^S \gg = \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}^0 C_{ijkl}^0 \varepsilon_{kl}^0 + \frac{1}{2} \ll p_{ij}^t \gg \varepsilon_{ij}^0 \tag{9-88}$$

且优化容许场由如下关系求出：

· p. 419 ·

$$H_{ijkl} p_{kl}^t = \varepsilon_{ij}^0 + E_{ijkl}^0 p_{kl}^t \tag{9-89}$$

优化能量为

$$\ll U_R^t \gg = \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}^0 C_{ijkl}^t \varepsilon_{kl}^0 \tag{9-90}$$

通过比较可得到如下容许弹性常数的表达式

$$C_{ijkl}^t = C_{ijkl}^0 + (\ll M_{ijkl} \gg^{-1} + E_{ijkl}^0)^{-1} \tag{9-91a}$$

或以矩阵形式表示为

$$\boldsymbol{C}^t = \boldsymbol{C}^0 + (\ll \boldsymbol{M}^0 \gg^{-1} - \boldsymbol{E}^0)^{-1} \tag{9-91b}$$

其中

$$\left.\begin{aligned} &\lll M^0 \ggg = v_f\langle M_f^0\rangle + v_m\langle M_m^0\rangle \\ &M_x^0 = (H_x^0 - E^0)^{-1} \\ &H_x^0 = (R_x^0)^{-1} = (C_x - C^0)^{-1} \end{aligned}\right\} x = m, f$$

式中，各类 C 是相应的弹性常数矩阵，M^0，H^0 及 R^0 是由 C 矩阵按上式构成的矩阵，E^0 类似于"Eshelby"张量，其元素取决于组元形状以及特别选择的弹性常数为 C^0 的参考材料。对于平行连续纤维横向随机排列的情况，E^0 的元素列于表 9-3 中(Wu 及 McCullough，1977)。

表 9-3　横向随机排列平行连续纤维复合材料相关张量 E^0 的关系

$$E^0=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_E+m_E & k_E-m_E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_E-m_E & k_E+m_E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_E \end{pmatrix}$$

$$k_E=\frac{-1}{(4K^0+m^0)}$$

$$m_E=\frac{-(k^0+m^0)}{8m^0(k^0+m^0)}$$

$$\mu_E=\frac{-1}{8\mu^0}$$

横观各向同性参考系

$$k^0=\frac{E_L^0E_T^0}{2[(1-\nu_{TT}^0)E_L^0+2E_T^0(\nu_{LT}^0)^2]}$$

$$(\nu_{TT}^0=\nu_{23}^0;\nu_{LT}^0=\nu_{12}^0=\nu_{13}^0)$$

$$m^0=G_{TT}^0=G_{23}^0$$

$$\mu^0=G_{LT}^0=G_{12}^0=G_{13}^0$$

各向同性参考系

$$k^0=\frac{E^0}{2(1+\nu^0)(1-2\nu^0)}$$

$$m^0=G^0$$

$$\mu^0=G^0$$

前文已述及，平行纤维横观各向同性系统的平均性能即为系统性能，故有 $\langle M_x^0\rangle = M_x^0$。

(9-91)式给出的关系式可有多种用途，它是通过选择不同 C^0 的参考材料而实现的，该关系式可用于极限法或模型化方法，这取决于对 C^0 的选择。

由以下普遍条件可得到弹性常数的极限值：

下限：

如果

$$C - C^0 \geq 0 \qquad (\text{正限})$$

则

$$C^* \geq C^0 + (\lll M^0 \ggg^{-1} + E^0)^{-1} \tag{9-92a}$$

上限：

如果 $C-C^0\leq 0$　(负限)

则

$$C^* \leq C^0 + (\lll M^0 \ggg^{-1} + E^0)^{-1} \tag{9-92b}$$

式中，C^* 为复合材料有效弹性常数矩阵。

取 C^0 为零矩阵 $\mathbf{0}$ 可容易地得到正限条件，此时(9-92b)式简化成原始 Reuss 极限

· p. 420 ·

$$C^0 = \mathbf{0}$$

$$C^* \geqslant (v_fS_f + v_mS_m)^{-1} \tag{9-93}$$

相似地，取 C^0 为无限大可得到负限条件，此时(9-92b)式简化为原始 Voigt 极限

$$C^0 \to \infty$$

$$C^* \leqslant v_fC_f + v_mC_m \tag{9-94}$$

正如前述，这两个极限值相隔太开而无实际用途。

取纯基体选为参考材料也可得到正限条件。显然，复合材料的性能要高于基体，因此 $C-C_m>\mathbf{0}$，在此条件下，可得一个改良下限：

改良下限：

$$C^0 = C_m$$
$$C^* \geqslant C_m + (\langle\langle M^0 \rangle\rangle^{-1} + E^0)^{-1} \tag{9-95}$$

E^0 由作为参考相的基体所确定。相似地，若取纤维为参考材料，可得负限条件，在此条件下，小体积分数复合材料的性能不会高于由纯纤维组成的材料，故有 $C-C_f \leqslant 0$，此时可得一改良上限：

改良上限：$C^0=C_f$

$$C^* \leqslant C_f - (\langle\langle M^0 \rangle\rangle^{-1} + E^0)^{-1} \tag{9-96}$$

E^0 由作为参考相的纤维所确定。这些结果与 Hill(1964)，Hashin 及 Shtrikman(1962a，b，1963)和 Walpole(1966a，b，1969)的研究结果相一致。

纵向杨氏模量及主泊松比处在改良上、下限间隔之中。事实上，对纤维与基体泊松比近似相等($\nu_f \approx \nu_m$)的情况时，上、下限汇聚在简单混合法则上。因此对所有实际复合材料，简单混合法则都能准确地预测 E_{11} 及 ν_{12} 值。但是，其余性能的极限并不靠近，尽管它们比初始极限(由混合法则所得)较为紧密，但它的范围还是太宽而不能作有效预测。

如果在模型中引入有关微结构的表征量，则可使上、下限的间隔进一步紧密。这种微结构表征量可由三点或更多点相关函数来表达。Torquato(1991)近来也进行了这方面的研究。也利用微结构的计算机模拟来研究了三点相关函数的特征，所模拟过的微结构包括：具有非穿透无限长均匀及分布半径的圆柱体，可穿透无限长均匀及分布半径的圆柱体，以及"涂层"圆柱体。总之，引入微结构的附加信息可得到显著紧密的上、下限，其基本上是通过上限的显著降低而实现的，下限改进的结果略大于 Hashin-Shtrikman 的下限值。然而 Torquato(1991)却认为改进下限能有效预测复合材料的弹性常数及导电系数。

• p. 421 •

9.3.4 半经验模型：Halpin-Tsai 方程

定义微观结构细节以及应力(或应变)内场分布的困难促进了将复合材料有效性能与组元性能联系起来的半经验模型的发展。在所有半经验模型中，应用最为广泛的是由 Halpin 及 Tsai(1969，Ashton 等，1969)提出的如下方程：

$$P^* = P_m\left(\frac{1+\xi\chi v_f}{1-\chi v_f}\right) \tag{9-97}$$

式中

$$\chi = \frac{P_f - P_m}{P_f + \xi P_m}$$

P^* 为复合材料的某一性能，P_f 及 P_m 分别为纤维与基体的相应性能，v_f 是纤维体积分数，无量纲量 χ 可视为组元的"退化"性能。

Halpin-Tsai 方程的本质是认为复合材料的性能一定处在原始 Voigt 上限及 Reuss 下限之间的某一处，任意定标参数 ξ 可用来调节在这两个极限之间的有效性能，如图 9-12 所示，各种不同的 ξ 值给出不同的 P^* 值，它们介于 Voigt 上限(相应于"并联弹簧"力学模拟)及 Reuss 下限(相当于"串联弹簧"力学模拟)之间。

在图 9-12 中，组元 A 取作柔性相(如基体相)，性能为 P_A；组元 B 取作刚性相，性能为 P_B，这样有 $P_B > P_A$。参数 ξ 表征了所施加的载荷传递到增强相上的程度，因此 ξ 可视为复

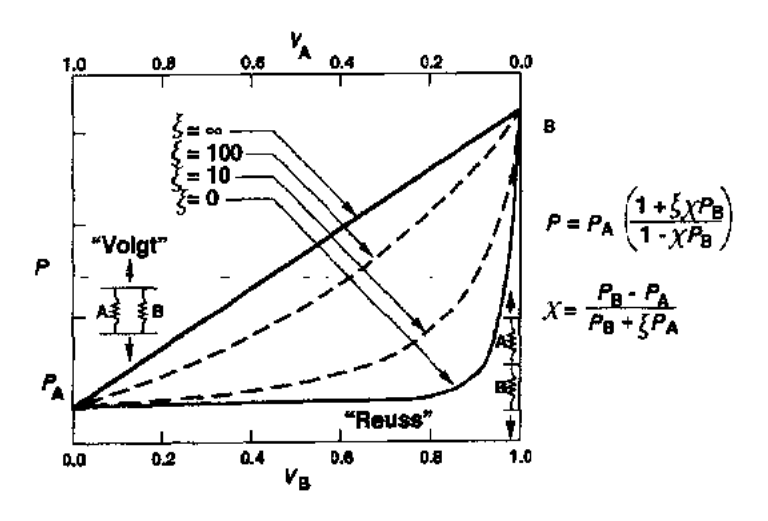


图 9-12 Halpin-Tsai 方程中增强因子 ξ 的作用的示意图

合材料的“增强效率”。

增强因子 ξ 可作为一个调节参数，其值可由复合材料实测性能 P_{ex}^{*} 来确定，其方法是，测定一个已知体积分数 v_f 及各组元性能 P_f,P_m 的复合材料的实际性能 P_{ex}^{*}，然后代入由(9-97)式变换而来的下列式子，便可求得 ξ：

• p. 422 •

$$\xi=\frac{P_f(P_{ex}^{*}-P_m)-v_fP_{ex}^{*}(P_f-P_m)}{P_m[(P_f-P_{ex}^{*})-(1-v_f)(P_f-P_m)]} \tag{9-98}$$

对于一组实验数据(P_{ex}^{*},v_f)，一旦确定了 ξ 值，在 ξ 不随体积分数而变的条件下就可预测任意体积分数的复合材料性能 P^{*}。

对于连续纤维复合材料，纵向性能预测的混合法则相当于 $\xi\to\infty$ 时的 Halpin-Tsai 方程，而对横向性能，由于实验结果的重复性较差，要证实 Halpin-Tsai 方程对横向性能的有效性较为困难，因此多采用理论计算的结果作为(9-98)式的 P_{ex}^{*}，以便求出 ξ 值。研究结果表明 ξ 值取决于纤维的横截面形状及排列几何。Adam 及 Doner(1967a，b；Adams 等，1967)对横截面为圆形的连续纤维正方排列情况的分析表明，预测有效剪切模量($P^{*}=G_{12}$)时，$\xi=1$；预测有效横向杨氏模量($P^{*}=E_T$)时，$\xi=2$。Foye(1966a，b)研究了宽度为 a，厚度为 b 的带状连续纤维“金刚石”型排列(即六方排列)复合材料的纤维横截面形状的影响，结果表明 ξ 值与横向尺寸比 a/b 有关，对有效剪切模量($P^{*}=G_{12}$)，$\xi=\sqrt{3}\ln\left(\frac{a}{b}\right)$；对横向杨氏模量，$\xi=2\left(\frac{a}{b}\right)$。

这些结果促进了以纤维几何预测 ξ 的广泛研究。连续纤维复合材料可当作纵向细长比(即 L/d)等于无限长的情况来处理，这样 Halpin-Tsai 方程就简化为混合法则，对横观各向同性材料，前已述及的五个独立参数中两个以上参数的 ξ 值取法，其余性能可按如下方法来求：取 $\xi=1$，可求出有关的 G_{23} 值，这个值由 Herman 双埋入模型(Herman，1967)提到的；Kardos(1973)建议 ν_{23} 可由 Foye(1972)提出的方程计算，即

$$\nu_{23}=v_f\nu_f+v_m\nu_m\phi \tag{9-99}$$

式中

$$\phi=\frac{1+\nu_m-\nu_{12}(E_m/E_1)}{1-\nu_m^2+\nu_m\nu_{12}(E_m/E_1)}$$

式中，ν_{12}及 E_1 是由(9-97)式在 $\xi=\infty$时计算出的值，剪切模量 G_{23}可由关系式 $G_{23}=E_2/(2+2\nu_{23})$求得。

预测 E_2 时 ξ 的选取尚留有某些不确定之处，对圆截面纤维，如以六方(或随机)排列，可取 $\xi=1$；如为正方排列时，取 $\xi=2$ 比较合适。

Halpin-Tsai 方程可用来可靠地比较材料力学模型、双埋入模型及改良极限模型的结果，在这种应用中，(9-98)式中的 P_{ex}^*可由理论计算来求，使得 ξ 可由组元性能来确定，这样得到的 ξ 的表达式为比较和解释各种方法所得结果提供了一个方便的基础。

在比较时，采用平面应变体积模量 k_T、剪切模量 $G_{12}=G_{13}=\mu$ 及 $G_{23}=m$ 较为方便，几种典型模型比较的结果列于表 9-4 中。

·p. 423·

表 9-4 两组元横观各向同性连续纤维复合材料弹性性能 P^*或"退化"性能 χ 的各种模型的比较。表中给出等效增强因子 ξ_P。m：基体，f：纤维，$P^*=P_m(1+\xi_P\chi v_f)/(1-\chi v_f)$，$\chi=(P_f-P_m)/(P_f+\xi P_m)$

处理	P^*：	E_L	ν_{LT}	E_T	k_T	$G_{LT}=\mu$	$G_{TT}=m$
变分：							
改良上限		∞	∞	a	$\frac{m_f}{k_m}$	$\frac{m_f}{m_m}$	$\frac{m_f k_f}{m_m(k_f+2m_f)}$
改良下限		∞	∞	a	$\frac{m_m}{k_m}$	1	$\frac{k_m}{(k_m+2m_m)}$
自适应场(双埋入)		∞	∞	a	$\frac{m_m}{k_m}$	1	$\frac{k_m}{(k_m-2m_m)}$
材料力学		∞	∞	0	a	0	0

a 由其它性能计算。

这些比较结果再一次表明，双埋入自适应场模型的结果类似于改良极限法，计算 G_{23} 时 ξ 的取值相当于由圆截面纤维数值分析拟合所得的结果。除此以外，计算横向性能时 ξ 的选择与组元性能以及纤维横截面形状和排列方式有关。特别对下限值，ξ 是由基体组元性能所确定。对大多数实际复合材料，基体是各向同性的，此时，用于下限及双埋入模型的 ξ 参数简化为只取决于基体的泊松比

对 k_T：$\xi=1-2\nu_m$

对 G_{23}：$\xi=\frac{1}{3-4\nu_m}$ (9-100)

对 G_{12}：$\xi=1$

9.3.5 小结

·p. 424·

鉴于复合材料性能的实验误差及数据分散性较大，应小心谨慎地将设计参数建立在性能合理保守估计的基础上。(9-65)式及(9-79)式的 Reuss 模型对性能的估计过于保守，

用于设计时效率较低，导致材料额外的浪费。改良下限法给出了一个更合理的保守估计，它能确保材料的实际性能略高于预测值，因此建议采用改良下限法(或等效的双埋入模型、或复合柱体结构模型)来预测连续纤维复合材料的横向性能和剪切模量。这些结果总结于表 9-5 中。另外，也可由表 9-6 所总结出的 Halpin-Tsai 关系式及相应的各种 ξ_p 来计算，而 ξ_p 是由基体的性能按表 9-6b 所总结的各种关系式计算出来的。如(9-100)式所显示的，对各向同性基体材料，各种 ξ_p 的计算式简化成泊松比的简单函数。由于大多数聚合物基体的泊松比在$\frac{1}{3}$附近，这些关系式能进一步简化成表 9-6b中括号中的值。

表 9-5　横向随机排列的平行连续纤维复合材料工程常数改良极限的总结

上限：$P^*(+)=P^*(\alpha=\mathrm{f},\beta=\mathrm{m})$

下限：$P^*(-)=P^*(\alpha=\mathrm{m},\beta=\mathrm{f})$

m：基体性能；f：纤维性能

性能 P^*	极限函数 $P(\alpha,\beta)$
E_L	$v_\alpha E_{L\alpha}+v_\beta E_{L\beta}+\frac{4(\nu_{L\alpha}-\nu_{L\beta})^2 k_\alpha k_\beta \mu_\alpha}{[k_\alpha k_\beta+\mu_\alpha(v_\alpha k_\alpha+v_\beta k_\beta)]}$
$\nu_{LT}(=\nu_L)$	$v_\alpha \nu_{LT\alpha}+v_\beta \nu_{LT\beta}+\frac{(\nu_{L\alpha}-\nu_{L\beta})(k_\beta-k_\alpha)}{[k_\alpha k_\beta+\mu_\alpha(v_\alpha k_\alpha+v_\beta k_\beta)]}$
$G_{LT}(=\mu)$	$\frac{\mu_\alpha[(\mu_\alpha+\mu_\beta)+v_\beta(\mu_\beta-\mu_\alpha)]}{[(\mu_\alpha+\mu_\beta)-v_\beta(\mu_\beta-\mu_\alpha)]}$
$G_{TT}(=m)$	$\frac{m_\alpha[k_\beta(m_\alpha+m_\beta)+2m_\alpha m_\beta+v_\beta k_\alpha(m_\beta-m_\alpha)]}{[k_\alpha(m_\alpha+m_\beta)+2m_\alpha m_\beta-v_\beta(m_\beta-m_\alpha)(k_\alpha+2m_\alpha)]}$
k	$\frac{k_\alpha(k_\beta+m_\alpha)+v_\beta m_\alpha(k_\beta-k_\alpha)}{[(k_\beta+m_\alpha)-v_\beta(k_\beta-k_\alpha)]}$

辅助

$$E_T(\pm)=\frac{4k(\pm)G_{TT}(\pm)E_L(\pm)}{E_L(\pm)[k(\pm)+G_{TT}(\pm)]+4k(\pm)G_{TT}(\pm)\nu_{LT}^2(\mp)}$$

$$\nu_{TT}(\pm)=\frac{E_L(\pm)[k(\pm)-G_{TT}(\pm)]-4\nu_{LT}^2(\mp)G_{TT}(\pm)k(\pm)}{E_L(\pm)[k(\pm)+G_{TT}(\pm)]+4\nu_{LT}^2(\mp)G_{TT}k(\pm)}$$

表 9-6　连续纤维复合材料性能保守估计的混合法则

P^*=复合材料性能，P_f=纤维性能

P_m=基体性能，v_f=纤维体积分数

$P^*=\frac{P_m(1+\xi_P\chi_P v_f)}{1-\chi_P v_f}$　　　$\chi=\frac{P_f-P_m}{P_f+\xi_P P_m}$

ξ_P=增强因子

a. 纵向性能　　$P^*\doteq v_f P_f+(1-v_f)P_m$

性能，P^*		ξ_P
杨氏模量，E_L		∞
主泊松比，ν_{LT}		∞
输运性能，q		∞
导热率		
导电率		
扩散系数		

b. 横向及剪切性能

性能，P^*	ξ_p	
面内剪切模量，G_{LT}		1
平面应变体积模量，k_T	$\frac{G_{TTm}}{k_{Tm}}$	(~0)
横向剪切模量，G_{TT}	$\frac{k_{Tm}}{k_{Tm}+2G_{TTm}}$	(~1)
输运性能，q		
横向杨氏模量，E_T	$\frac{4k_T G_{TT}E_L}{E_L(k_T+G_{TT})+4k_T G_{TT}\nu_{LT}^2}$	(~1)
横向泊松比，ν_{TT}	$\nu_{23}=1-\frac{E_T}{2k_T}-2\nu_{LT}^2\frac{E_T}{E_L}$	

· p. 425 ·

9.4 颗粒增强复合材料的细观力学模型

颗粒填充系统较之连续纤维复合材料更为复杂。本节所论述的是增强粒子为球形(或近球形)的体系,其内部结构的显著不连续性导致内应力-应变场的明显波动(起伏),这使力学性能的分析复杂化了。然而,简单球形增强粒子的几何特点使材料成为各向同性,故在分析中可不考虑取向问题。在这种情况下,有

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}$$
$$C_{12} = C_{13} = C_{23}$$
$$C_{44} = C_{55} = C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

因此,只需两个材料常数来表征弹性性能。这两个独立弹性常数可选体积模量 K 及剪切模量 G,它们有如下关系:

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \tag{9-101}$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = C_{44} = C_{55} = C_{66} \tag{9-102}$$

杨氏模量 E 及泊松比 ν 可由 K,G 得到,即

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \tag{9-103}$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \tag{9-104}$$

正如连续纤维复合材料的情况一样,现已提出了很多模型,用组元的性能及体积分数来预测颗粒增强复合材料的杨氏模量、剪切模量、泊松比及体模量,其内容涉及从经验曲线拟合技术到复杂分析处理。本小节重点讨论预测模型。

· p. 426 ·

9.4.1 材料力学法

材料力学法是最简单因而也是最通用的方法。该方法是基于一个关键的假设,即每个相组元(或预先规定的相组元的合成体)受到或者相同的应力或者相同的应变。这个近似假设减轻了相组元形状、尺寸、及排列几何对性能的影响,以致于在材料力学法中所保留的相组元参数的数目仅剩下(i)组元弹性性能,(ii)组元体积分数。

Voigt(1910)及 Reuss(1929)的经典结果就属于这一范畴。Voigt 假设每个组元受到相同的应变,由并联弹簧力学模型模拟,可得到如下混合法则:

Voigt(均匀应变):

$$P_V = v_m P_m + v_f P_f \qquad (P_V = K \text{ 或 } G) \tag{9-105}$$

另一方面,Reuss 假设每个相组元受到相同的应力,由串联弹簧力学模型模拟,可得如下柔性常数的混合法则:Reuss(均匀应力)

$$\frac{1}{P_R} = \frac{v_m}{P_m} + \frac{v_f}{P_f} \qquad (P = E,G,K) \tag{9-106}$$

由 Voigt 及 Reuss 模型确定的复合材料有效模量代表了性能的极限值。在 Voigt 模型中，"刚性"相起支配作用，而 Reuss 模型则强调的是柔性相。如果两种组元的性能相差一个数量级，则由此两模型所得的结果也将相差一个数量级。为得到处于 Voigt 模型及 Reuss 模型中间的结果，已提出了几个模型，在这些模型中，假设某些组元组合体受到均匀应力，而其它组合体则受到均匀应变，这样的规定引入了附加参数，它可以被调节到适合于实验数据。如 Hill(1964)所指出的，基于均匀应力或均匀应变假设的模型中没有一个是严格正确的：在均匀应力假设下内界面力是不平衡的，而在均匀应变假设下内界面是不连续的。

与材料力学法相反，埋入法(或"自适应场")引入了一个有关微结构的近似假设，可更合理地分析内应力及内应变分布的问题。Hill(1965b)将颗粒增强复合材料的相几何特征表述成一个单(典型)球形粒子埋入一种性能与复合材料总体平均性能相同的介质中，对这种简单的几何结构，可用弹性理论求出"自适应"应力场，并求出介质的有效性能。

也可避免分析内应力-应变场的困难，其方法是直接求非均质材料弹性性能的上、下限。

9.4.2 极限法

所有模型都可通过 9.3.3 节描述的普通极限法相协调。此时系统呈球形对称，故张量 E^0 具有如下形式：

$$E^0_{11} = E^0_{22} = E^0_{33} = -\frac{(7-10\nu_0)}{30(1-\nu_0)G_0}$$

$$E^0_{12} = E^0_{21} = E^0_{13} = E^0_{31} = E^0_{23} = E^0_{32} = \frac{1}{30(1-\nu_0)G_0} \tag{9-107}$$

$$E^0_{44} = E^0_{55} = E^0_{66} = -\frac{(8-10\nu_0)}{15(1-\nu_0)G_0}$$

所有其余的 $E^0_{ij}=0$

式中，G_0，ν_0 是参考相的剪切模量和泊松比。

这一处理导致下列本构关系：

· p. 427 ·

$$\boldsymbol{C}^* = \boldsymbol{C}^0 + (\ll \boldsymbol{M}^0 \gg^{-1} + \boldsymbol{E}^0)^{-1} \tag{9-108}$$

及

$$\ll \boldsymbol{M}^0 \gg = v_f \boldsymbol{M}^0_f + v_m \boldsymbol{M}^0_m$$

$$\boldsymbol{M}^{0-1}_x = \boldsymbol{H}^0_x - \boldsymbol{E}^0$$

$$\boldsymbol{H}^{0-1}_x = \boldsymbol{R}^0_x = \boldsymbol{C}_x - \boldsymbol{C}^0$$

式中，$\boldsymbol{C}^*$ 是复合材料预测弹性常数的矩阵，$\boldsymbol{C}^0$ 是任选参考材料弹性常数矩阵，并且是各种处理的出发点。(9-108)式有双重作用，既可作为极限预测公式，也可作为性能预测公式，具体用作哪一种取决于参考材料 $\boldsymbol{C}^0$ 的选择。

在将(9-108)式用作极限法时，$\boldsymbol{C}^0$ 须满足下面的条件：

上限：

$$\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C}^0 \leqslant 0 \quad (\text{负限}) \tag{9-109a}$$

下限：

$$C - C^0 \geqslant 0 \qquad (下限) \tag{9-109b}$$

能保证(9-109a)式条件的 C^0 的最简单的选择是 $C^0=\infty$，此时，(9-108)式简化为(9-105)式的经典 Voigt 模型。相反，保证(9-106b)式条件的 C^0 的最简单选择是 $C^0=\mathbf{0}$，此时，(9-108)式简化为(9-106)式的经典 Reuss 模型。

这种简单的结果符合于 Paul(1960)确定的极限，并且从性能 P^* 永远不会超过上限(P^V)也不会低于下限(P^R)，即

$$P^R < P^* < P^V，其中 P = G 或 K \tag{9-110}$$

的角度来看，这些结果也是材料性能的极限值。

Hashin 和 Shtrikman(1963)以及 Hill(1963，1964)认为，在满足(9-109)式的条件下，C^0 更合理的选择应该是，对上限，C^0 应为各向同性增强颗粒的弹性常数 C_f；对下限，C^0 应为各向同性基体的弹性常数 C_m。这样的改进反映了内弹性场 C 的波动永远不会超过最高刚性组元的值，也不会低于最柔性组元的值，结果能得到下列改良的极限：

$$C_{上} = C_f + (\langle\langle M^0 \rangle\rangle^{-1} + E^0)^{-1} \tag{9-111a}$$

$$C_{下} = C_m + (\langle\langle M^0 \rangle\rangle^{-1} + E^0)^{-1} \tag{9-111b}$$

对于上限和下限，E^0 可分别由把纤维和基体相作为参考相而计算出来。

体积模量和剪切模量的极限值可由下式求得：

$$K^*_{下} = K_f - \frac{v_m \Delta K}{1 - \frac{1}{3} v_f \left(\frac{1+\nu_f}{1-\nu_f}\right)\left(\frac{\Delta K}{K}\right)} \tag{9-112a}$$

$$K^*_{上} = K_m + \frac{v_f \Delta K}{1 + \frac{1}{3} v_m \left(\frac{1+\nu_f}{1-\nu_f}\right)\left(\frac{\Delta K}{K}\right)} \tag{9-112b}$$

$$G^*_{下} = G_f - \frac{v_m \Delta G}{1 - \left(\frac{2}{15}\right) v_f \left(\frac{4-5\nu_f}{1-\nu_f}\right)\left(\frac{\Delta G}{G_f}\right)} \tag{9-113a}$$

$$G^*_{上} = G_m + \frac{v_f \Delta G}{1 - \left(\frac{2}{15}\right) v_m \left(\frac{4-5\nu_m}{1-\nu_m}\right)\left(\frac{\Delta G}{G_m}\right)} \tag{9-113b}$$

式中，$\Delta P = P_f - P_m$。

• p. 428 •

上述公式表明，下限相当于粒子埋入一连续基体相中；而上限可视为基体材料埋入一种具有增强粒子性能的连续相中。有理由预期颗粒填充聚合物的性能接近于下限值。

这些关系式能写成 Halpin-Tsai 方程的简缩形式(Ashton，1969)

$$P^* = \frac{P_m(1 + \xi_P \chi_P v_f)}{1 - \chi_P v_f} \qquad (P = K 或 G) \tag{9-114}$$

式中

$$\chi_P = \frac{P_f - P_m}{P_f + \xi_P P_m} \qquad (P_f > P_m)$$

杨氏模量 E 和泊松比 ν 可由(9-103)式和(9-104)式来计算。对于 Reuss 下限、改良下限、改良上限及 Voigt 上限等的 ξ_P 因子总结于表 9-7 中。尽管形式不同，它们的结果符合于

Hill(1963,1964),Hashin 及 Shtrikman(1963)和 Walpole(1966a,b)所报道的改良极限。上述极限法仍有很大不足,因为它们没有考虑增强相的尺寸、形状及排列等几何结构因素。尽管改良极限已比原始 Voigt 模型及 Reuss 模型得到了显著的改善,但是它们仍然隔得太远,以致使预测的性能仍不能处在实验误差范围之内。这种上、下限的分隔意味着颗粒增强系统的性能对微观结构特征很敏感,而这些特征并未包括在上述极限法中。因此可预料,引入微结构附加信息可使极限法的上、下限进一步紧密化。

表 9-7　各增强因子 ξ 的值 m:基体;f:纤维

性能	极限			
	ξ_{P_0}	$\xi_{P_{lb}}$	$\xi_{P_{ub}}$	ξ_{P_∞}
P^*	极限	下限	上限	极限
K	0	$\frac{2(1-2\nu_m)}{(1+\nu_m)}$	$\frac{2(1-2\nu_f)K_f}{(1+\nu_f)K_m}$	∞
G	0	$\frac{7-5\nu_m}{8-10\nu_m}$	$\frac{(7-5\nu_f)G_f}{(8-10\nu_f)G_m}$	∞

有关微结构的附加信息是通过使用"n-点"相关函数而引入预测模型中的。Nomura(1979)的研究表明,引入三点相关函数会得到更紧密的极限,但尚未能使上、下限紧密到可能预测性能包括在实验误差范围之内。

引入更高阶相关函数能产生更紧密的极限,Torquato(1991)总结了这一方面的工作。总之,引入附加结构信息(即三点及四点相关函数)能得到更紧密的上、下限间隔,与连续纤维复合材料的情况一样,极限的紧密化主要来自于上限的降低,而下限仅略比(9-111b)式的改良下限提高一点点。

• p.429 •

欲确定 n 点相关函数需要更详细的结构数据(或结构模型)。为获得这样的信息,需要了解能衡量用于预测热力学性能的结构参数的详细微结构特性。实际上,该方法是用复合材料的直接力学特性来取代更复杂的结构特性试验。因此,基于更高阶相关函数的理论在实际应用中受到很大限制。这表明应抛弃进一步极限法的改良途径,而应研究建立在有限、可靠及易测定的结构数据基础之上的预测模型方法。

9.4.3　埋入模型

用(9-108)式预测弹性常数时,参考材料常数 $\boldsymbol{C}^0$ 可视作为包含各种微结构特征影响的参数。事实上可按如下观点来解释极限法中 $\boldsymbol{C}^0$ 的作用:当无任何信息(即缺乏对复合材料任何的了解)时,只能预测复合材料性能处在下限 **0** 及上限∞之间;当取 $\boldsymbol{C}^0=\boldsymbol{0}$ 及 $\boldsymbol{C}^0=\infty$时,可得到 Voigt 和 Reuss 极限,复合材料性能应高于 Reuss 极限而低于 Voigt 极限;如果进一步引入有关组元性能的信息,可得到改良极限,即取 $\boldsymbol{C}^0=\boldsymbol{C}_f$ 及 $\boldsymbol{C}^0=\boldsymbol{C}_m$,可得到(9-111)式的改良上、下限,此时复合材料的性能至少应高于柔性组元性能(下限)而最高应低于刚性组元性能(上限);再进一步取 $\boldsymbol{C}^0=\boldsymbol{C}_{ub}$及 $\boldsymbol{C}^0=\boldsymbol{C}_{lb}$,可得到更加紧密的极限。$\boldsymbol{C}^0$ 选择的这种变化启发了一个新的思路,即可用迭代法进行计算,将第$(i+1)$次的结果赋予第 i 次计算得到的 $\boldsymbol{C}^*$(即 $\boldsymbol{C}^0_{i-1}=\boldsymbol{C}^*_i$),连续的迭代可使上、下限汇聚,使得最终的 $\boldsymbol{C}^0$ 值成为原来未知的有效弹性常数 $\boldsymbol{C}^*$。这样的赋值符合于 Hershey(1954)及 Kröner(1958)首先提出的"自适应场"模型。由 $\boldsymbol{C}^*=\boldsymbol{C}^0$ 可得到如下关系:

$$(\langle\langle \boldsymbol{M}^0 \rangle\rangle^{-1}+\boldsymbol{E}^0)^{-1}=0 \tag{9-115}$$

式中,$\boldsymbol{C}^0$ 的各元素出现在$\boldsymbol{M}^0$ 及 $\boldsymbol{E}^0$ 中。此式代表了 $\boldsymbol{C}^0$ 元素的一系列耦合方程,这些方程

的解即为C^c的各个元素，因此也就得到了C^*的元素。对于各向同性材料这种特例，这些解与Hill(1965b)和Budiansly(1965)报道的球形增强体自适应场的结果相符合。Smith(1976)将球形增强体自适应场理论分析结果与实验进行了比较，发现自适应场模型对常规体积分数复合材料有效性能的估计严重过高。

• p. 430 •

正如前文所述Christensen(1979)认为自适应场方法不应视为几何模型而应视为如上所述的迭代模型，虽然用成功的近似令C^0的连续迭代替换能使极限汇聚。但是对于仅已知组元性能信息及组元体积分数的情况，并无可靠的理由使人相信上、下极限能汇聚在一处。尽管存在这些不足，自适应场模型仍然是比较流行的。

为考虑微结构的影响，引入特殊的几何模型可使颗粒填充系统的性能预测得到进一步发展。由Hashin(1962)所提出的复合球模型，由Kerner(1956)及Van der Poel(1958)提出的三相(双埋入)模型就是此类方法的基础。

复合球模型的基本单元是一个半径为a的球形粒子埋人一个半径为b的球形基体中组成的复合球，a^3/b^3值选取时与体积元的绝对尺寸无关，但须等于粒子的体积分数。Hashin(1962)进一步提出，一个颗粒填充系统可以被模型化为上述球体积元的集合，其中球元的尺寸有很宽的变化范围及特殊的分布，使得球形元可间隔填充形成集合体。

复合球模型有效模量的极限可由变分法求得(Hashin，1962)，体积模量上、下限相同，等于(9-112)式的改良下限。

Aboudi(1983)将颗粒复合材料模型化为立方体的三维周期排列，他所求出的体积模量与由复合球模型得出的结果基本相同，也即等于(9-112)式的改良下限。这说明体积模量对颗粒的形状不敏感。

剪切模量及杨氏模量及泊松比的上、下限仍有区别。剪切模量上、下限的预测公式与略低于(9-113)式改良下限的复合球模型下限有关。

三相(或双埋入)模型是自适应场法的推广。该模型的相几何特征为，由一个半径为a的单(典型)球体嵌入半径为b的基体材料球中，a^3/b^3的选取与复合球模型相同，应满足颗粒的体积分数，接着再将这个复合球埋人一种有效性能未知的颗粒填充材料介质中。对这样的几何假设，可用弹性理论来分析自适应应力场，并求出介质的有效弹性性能。

Kerner(1956)对该模型的研究结果与(9-111b)式的改进下限相同。

• p. 431 •

遗憾的是，Kener(1956)及Van der Poel(1958)的处理有错误。Smith(1974a，b)和Christensen及Lo(1979)提出了Van der Poel工作中具体的错误。Kerner工作中的错误尚未被证实，因为Kerner的研究报道缺乏推导的详细过程(Christensen，1979)。

Smith(1974a，b)和Christensen及Lo(1979)的三相模型得到一个剪切模量预测公式，预测结果稍高于下限法预测结果。可见在用埋入模型预测剪切模量时均引入了具体的几何结构模型。很明显，Kerner的错误的分析结果与下限法结果相符是偶然的。

McGee及McCullough(1981)对上述各种弹性性能的预测模型进行了比较，发现在高颗粒体积分数($v_f>0.4$)时，这些模型的预测有差异，而在低体积分数($v_f<0.4$)时却趋于一致。

9.4.4 半经验模型

由于理论预测模型的复杂性及存在的不足，促进了半经验预测模型的发展。对大量的依靠由曲线拟合法确定调节参数的半经验公式的评价超出了本书的范围，故本节仅重点讨论由其它条件而能确定调节参数的半经验公式，以便能服务于实际预测的目的。

(9-114)式的 Halpin-Tsai 方程(Ashton 等，1969)是半经验模型中最常用的，其中符号 P 代表某一弹性性能($P=K$ 或 G)，v_f 是刚性组元的体积分数(即 $P_f>P_m$)，ξ 为调节参数。Halpin-Tsai 方程的本质在于认识到一个复合材料的性能处于原始 Voigt 上限及原始 Reuss 下限之间，如表 9-7 指出的那样，参数 ξ 的作用是在 Reuss 极限($\xi=0$)及 Voigt 极限($\xi=1$)之间来调节有效性能。

在颗粒填充系统($l=d$)中应用 Halpin-Tsai 方程时，一般取 $\xi_E=2$，$\xi_G=1$，它对颗粒体积分数超过 0.4 时的杨氏模量的预测过低。

在对悬浮胶体粘度的 Mooney 方程的模拟中，Lewis 及 Nielsen(1970)对 Kerner 方程(1956)作了改进，他们考虑了均匀球形粒子的最大堆积分数的限制。因为 Kerner 方程与改良下限相同，Lewis 及 Nielsen 方程可以表示为(9-114)式的改进形式：

$$P^* = \frac{(1+\xi_{Pl}\chi_P v_f)}{(1-\chi_p \bar{v} v_f)},\ P = K \text{ 或 } G \tag{9-116}$$

$$\chi_P = \frac{P_f - P_m}{P_f + \xi_{pl} P_m}$$

式中，ξ_{Pl}为表 9-7 在改良下限一栏的 ξ 因子，$\bar{v}$ 的引入是考虑到紧密堆积球不会超过一个确定的最大堆积分数 v_f^{max} 的事实。例如，密排六方及面心立方堆积两者的最大堆积分数均为 0.74，体心立方为 0.60，而简单立方的 v_f^{max} 仅为 0.52。在实际颗粒系统中，可假设这几种堆积方式是随机的，并具有相等的可能性(概率)，因此对"随机"紧密堆积的最大体积分数可由上述四种堆积的体积分数的平均值来近似，即$\langle v_f^{max}\rangle \approx \frac{2}{3}$。

· p. 432 ·

为定义 $\bar{v}$，Lewis 及 Nielsen(1970)要求

(1)$\bar{v}\,\bar{v}_f=0$，在 $v_f=0$

(2)$\frac{d(\bar{v}\,\bar{v}_f)}{dv_f}=1$，在 $v_f=0$

(3)$\bar{v}\,\bar{v}_f=1$，在 $v_f=v_f^{max}$

他们提出了满足上述条件的 $\bar{v}$ 的形式，即

$$\bar{v} = 1 + \left[\frac{(1-v_f^{max})}{(v_f^{max})^2}\right] v_f \tag{9-117}$$

推导复合材料本构关系的一个经典方法是利用以体积分数为变量的级数展开式(Christensen，1979)。这种级数展开式的应用通常受到体积分数极限(即 $v_f \approx 0$)的限制，然而，如 Christensen 指出的，合理地选择级数展开式可使其应用范围扩大。McGee 及 McCullough(1981)指出，有效性能可以由一个上、下限之差的级数来表示，即

$$S^* = S_l - \psi(S_l - S_u) + \cdots \tag{9-118}$$

式中，S 是柔度矩阵中任一个对角线元素($S=S_{jj}$，$j=1,2,\cdots,6$)。为方便起见，仅保留了线

性项。

比例因子 ψ 可由截短的 v_f 的级数展开式来表示

$$\psi(v_f) = \alpha + \beta v_f + \gamma v_f^2 + \cdots \tag{9-119}$$

因为实际材料的性能一定会落在改良上限及下限之间，故 $\psi(v_f)$ 项必须满足条件：$0 \leqslant \psi(v_f) \leqslant 1$。另一方面，当 v_f 趋于 1 而使增强物成为连续相时，性能应趋于上限，该条件可由假设 $\psi(0)=0$ 及 $\psi(1)=1$ 而得到保证。

由上述条件可确定(9-119)式中的 α 及 β，但 γ 仍是尚未确定的参数。此时(9-119)式可以写为如下所谓的 McGee 及 McCullough 提出的 S-混合法则：

$$S^* = v_m S_l + v_f S_u + \gamma v_m v_f (S_l - S_u) \tag{9-120}$$

式中参数 γ 可由相连续性的极限条件来确定。如前所述，密排等径球体所能达到的最大体积分数与密排六方(或面心立方)的致密度相同，即 $v_f^{max}=0.74$。当 $v_f>0.74$ 时，相当于原增强粒子(填料)成为连续相而原聚合物基体则成为"填料"的情况。反之，对于设想的基体材料以等径球形粒子埋入连续"填料"相的系统，基体最大堆积分数超过 0.74 的情况可相当于聚合物相(基体)为连续相的系统。Hashin(1962)用"接触度"的概念来表示这些条件：$v_m > v_m^{max}$ 相当于颗粒"零"接触，即相邻粒子的平均接触面积为零；$v_f > v_m^{max}$ 相当于基体"零"接触。而 $1-v_f^{max} < v_f < v_f^{max}$ 相当于接触度的"中间状态"。

· p. 433 ·

上述分析表明存在一个临界体积分数 ϕ_c 使相接触度发生转折，即在 $v_f=\phi_c$ 的附近时，性能趋近于上限值；而当 $v_m=\phi_c$ 附近时，性能趋近于下限。对于基体材料体积分数 $v_m=\phi_c$(或 $v_f=1-\phi_c$)的情况，有理由要求 S^* 处在 S_l 的范围之内。同样，对 $v_f=\phi_c$，S^* 将在 S_u 的一个相当范围内。

当 $P_f \gg P_m$ 时，可得到如下 γ 的关系式：

$$\gamma = \frac{2\phi_c - 1}{\phi_c} \tag{9-121}$$

另一方面，(9-120)式的结果可代入相似于 Lewis-Nielsen 对 Halpin-Tsai 方程改进式的形式

$$P^* = \frac{P_m(1 + \xi_{Pl}\chi_{Pl}v_f)}{1 - \psi v_f \chi_{Pl}}, \qquad (P = K \text{ 或 } G) \tag{9-122}$$

其中

$$\chi_{Pl} = \frac{P_f - P_m}{P_f + \xi_{Pl}P_m}$$

对于所感兴趣的 $P_f \gg P_m$ 及 $v_f \xi_{pu} \gg 1$ 的情况，修正因子 ψ 简化为

$$\psi \cong 1 + \left(\frac{v_m}{\phi_c}\right)\left[v_f\phi_c + v_m(1 - \phi_c)\right] \quad (v_f > 0) \tag{9-123a}$$

如果临界体积分数 ϕ_c 被取为"随机"紧密排列的最大堆积分数($\phi_c \approx \frac{2}{3}$)，则

$$\psi \approx 1 + \frac{1}{2}(1 - v_f^2) \qquad (v_f > 0) \tag{9-123b}$$

而 Lewis-Nielsen 的修正式为

$$\bar{v} = 1 + \left(\frac{3}{4}\right)v_f \tag{9-124}$$

尽管在 $0<v_f<\frac{1}{2}$ 时，上述两个修正因子对体积分数的修正大致相同（$\bar{v}v_f$ 或 ψv_f），但是在 $v_f>\frac{1}{2}$ 时，Lewis-Nielsen 因子使 $\bar{v}v_f$ 的增加要比 ψv_f 的增加更迅速，这是因为 $\bar{v}$ 能迅速调节以满足在 $v_f=\phi_c$ 时 $\bar{v}v_f=1$ 的要求，在修正相当于最大堆积分数的颗粒体积分数时这一要求是必须满足的。这样简单的定标反映微结构的作用并不明显。实际上，它在高体积分数时过分强调了颗粒的贡献。

McGee 及 McCullough（1981）的研究表明，（9-120）式的 S-混合法则所作的预测与现有实验数据符合得很好。

9.4.5　小结

McGee 及 McCullough（1981）的 S-混合法则适用的材料类型及体积分数的范围很宽，并且与实验相符。该法则是利用了改良预测公式的对称性而将组元角色互换得到的下限预测表达式。由该方法所得到各种关系式列于表 9-8 中。

临界堆积分数 ϕ_c 是描述相接触性转折状态的参数，当任一个组元的体积分数大于这个临界堆积分数时，就可毫不含糊地将该组元作为连续相。在第二组元"零"接触的条件下，材料性能趋近于第一组元作为连续相的极限法所预测的性能。当体积分数为中等时，材料的性能在假设两个组元分别作为连续相预测的性能之间。

· p. 434 ·

设临界堆积分数 $\phi_c=\frac{2}{3}$（相当于"随机"紧密堆积分数）是较为合理的，因为当 $v_f<1-\phi_c$ 时颗粒的接触度为"零"。这说明当 $v_f<\frac{1}{3}$ 时，聚合物基体是完全连续的。值得注意的是，在以柔性相作为连续相的假设下所得到的所有模型在 $0\leqslant v_f\leqslant\frac{1}{3}$ 范围内的预测结果相同。

表 9-8　预测颗粒增强系统热弹性性能的近似公式

P^*：复合材料性能；P_f：填料性能

P_m：基体性能；v_f：纤维体积分数

条件：$P_f>P_m$；$0<v_f<1/2$

$$P^*=\frac{P_m(1+\xi_{Pl}\chi_{Pl}v_f)}{1-\psi v_f\chi_{Pl}};\ \chi_{Pl}=\frac{P_f-P_m}{P_f+\xi_{Pl}P_m};$$

$$\psi\cong1+\frac{1}{2}(1-v_f^2)$$

P^*	ξ_{Pl}
基本弹性性能	
体积模量，K	$\frac{2(1-2\nu_m)}{1-\nu_m}$
剪切模量，G	$\frac{7-5\nu_m}{8-10\nu_m}$
辅助弹性性能	
杨氏模量，E	$\frac{9KG}{3K+G}$
泊松比，ν	$\frac{3K-2G}{2(3K+G)}$

事实上，大多数所讨论的模型都适合于预测 $v_f\leqslant\frac{1}{3}$ 的颗粒填充系统的性能；然而对高体积分数的系统，仅有 S-混合法则（9-120）式以及 Lewis-Nielsen 方程（9-116）式的预测与实验符合较好。利用组元性能差别很大（如金刚石粒子增强合成橡胶基体）的较高粒子体积分数（$v_f\approx0.5\sim0.6$）的颗粒填充系统的实验结果，可以验证由 S-混合法则以及用 Lewis-Nielsen 方程所预测的性能随体积分数的轻微变化有明显差别。

9.5 不连续纤维复合材料的细观力学模型

对于平行连续纤维单层板这种特殊结构，由于引入了确定的简化条件，使得能对弹性可进行合理的估计。而不连续纤维的情况却复杂得多，主要表现在其纤维取向及与分散型或聚集型结构相关的纤维长度分布等状态很复杂，使得进行详细数字化分析的企图难以实现，同样地，采用弹性理论经典边界值问题的严格处理也是行不通的。

• p. 435 •

基于变分处理的极限法是预测非均质材料弹性性能的好方法(Millton 及 Kohn，1988)。然而，当非均质系统中组元性能差异较大时，上、下限间隔太开以致于不能有效预测弹性性能，为此，曾进行了大量的研究以求得到改良或"紧密"极限。欲获得紧密极限的关键是系统地引入有关微结构的附加信息，这种信息通常是用两点、三点及更高阶的相关函数来表征的，Torquato(1991)对此方面的工作进行广总结，并对微结构在很多性能，如弹性、压电性、导电性、导热性等方面所产生的作用给出了有价值的预测。但是，除了直接微观金相检验之外，最终模型的评估尚需很多的结构参数；常需要各种实验来表征相关函数。从实用角度来看，如果评估结构参数所需的结构特征数超过独立有效性能数，则对非均质系统还是采取力学性能直接表征为好。

正如随后将要论述的那样，与纤维取向及长径比分布相关的微结构参数的数目接近独立弹性性能数目，因此，与相关函数相应的附加参数的引入需要用相对直接的力学性能表征量取代较复杂的结构表征量。更高阶相关函数附加信息的引入将给出显著紧密的极限间隔。与连续纤维相同，极限的紧密化主要来自上限的显著减小，而下限的改进却不多(Chou 等，1980)。这些结果表明，Hashin 及 Shtrikman 的改良下限可以对不连续纤维系统提供有效弹性常数的预测。根据此结果，所以将把重点放在极限法上，并且为避免引入更高阶相关函数而作一定的简化假设。

分析的关键是定义能描述不连续纤维系统微观结构的统计参数，而这些参数也将是有效弹性预测公式中的参量。在本节中，将主要讨论具有多种纤维取向和长径比分布的不连续纤维系统的改良极限。首先阐述一个处理分散系统的新公式，在此分析中引入的结构平均量也将在随后处理聚集系统中得到运用。

• p. 436 •

9.5.1 不连续纤维复合材料有效弹性性能的极限

9.5.1.1 分散椭球形系统

该分析的出发点是 9.3.3 小节所描述的严格的变分处理(Wu 及 McCullough)。采用矩阵符号，如(9-86)式，非均质系统单位体积平均自由能可以表示如下：

$$\ll U_R \gg = \frac{1}{2}\tilde{\varepsilon}^0 C^0 \varepsilon^0 - \frac{1}{2} \ll \tilde{p}^0 H p \gg + \tilde{\varepsilon}^0 \ll p \gg + \frac{1}{2} \ll \int_{r'} \tilde{p}'(r') G^0(r) p'(r - r') \mathrm{d}V' \gg \tag{9-125}$$

并且在下列条件下是静态的：

$$H(r)p(r) = \varepsilon^0 + \int_{r'} G^0(r - r')p'(r')\mathrm{d}V' \tag{9-126}$$

其中

$$H(r) = (C(r) - C^0)^{-1}$$

将(9-126)式静态条件代入(9-125)式，可以得静态应变能密度如下：

$$\ll U_R^s \gg = \frac{1}{2}\bar{\varepsilon}^0 C^0 \varepsilon^0 + \frac{1}{2}\bar{\varepsilon}^0 \ll p \gg \tag{9-127}$$

对括号$\ll q \gg$表示 q 的平均值，即

$$\ll q \gg = \lim_{v\to\infty} \frac{1}{v}\int_v q\mathrm{d}V \tag{9-128a}$$

如果微结构与位置无关，则有

$$\ll q \gg = v_f\langle q_f\rangle + v_m\langle q_m\rangle \tag{9-128b}$$

式中，v_f 及 v_m 分别为增强相及基体的体积分数。$\langle q\rangle$是 q 的结构平均量(一个二阶张量，或一个矢量)。结构平均量包括取向平均及纤维长径比平均。所以，所有结构参数都可包括在$\langle q\rangle$中。结构平均的重要特征将在下一小节论述。显然，微结构与位置无关的条件[由(9-128b)式规定]是关键的限制。如果放松此限制，则需要了解微结构与位置的具体关系方可进行分析。

对于应力极化矢量 p 的平均值$\ll p \gg$，有必要解(9-126)式，为此，首先必须对材料微结构作确定的表征以便能进行积分。

一个特征结构函数 $S_l(r-X_l)$定义如下：

$$S_l(r - X_l) = \begin{cases} 1,\text{如果 } r \text{ 处在第 } l \text{ 个增强体上} \\ 0,\text{如果 } r \text{ 落在第 } l \text{ 个增强体以外} \end{cases} \tag{9-129}$$

的定义如图 9-13 所示。例如，增强体近似为椭球体，则函数 S_l 将是一个心在 X_l 上的椭圆方程。相似地，结构函数 $S_k(r-X_k)$可定义为基体相的结构函数。然而，将连续基体相划分成 S_k 形状的胞元是不明显的。Eduljee 等(1926)认为基体划分的特征并不重要。

• p. 437 •

对任何一个空间矢量 r，有

$$\sum_k S_k(r - X_k) + \sum_l S_l(r - X_l) = 1 \tag{9-130}$$

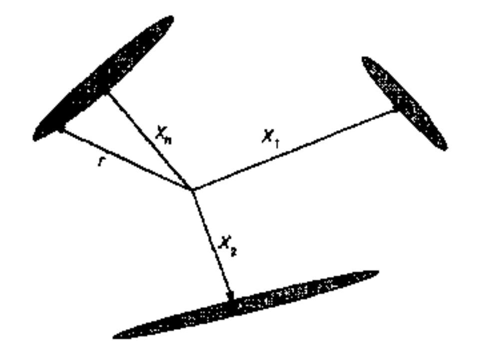


图 9-13　纤维结构函数定义示意图

现将(9-129)式及(9-130)式代入静态条件(9-126)式，则式的左侧可写为

$$H(r)p(r) = \sum_k T_k H_m p'_{km}(r) S_k(r - X_k) + \sum_l T_l H_l p'_{lf}(r) S_l(r - X_l) \tag{9-131}$$

式中，T_k 及 T_l 分别是从第 k 基体胞元或第 l 纤维的局部坐标系转换到球坐标系的转换矩阵。利用(9-129)式和(9-130)式，(9-126)式右侧的积分式可写为如下形式：

$$\int_{r'} G^0(r - r')p'(r')dV' = \int_{r'} \sum_k T_k G^0(r - r)p'_{km}(r')S_k(r' - X_k)dV' + \int_{r'} \sum_l T_l G^0(r - r')p'_{fl}(r')S_l(r' - X_l)dV' \tag{9-132}$$

式中，$p_{km}(r')$是基体 k 胞元中的极化张量偏离平均极化的偏差：

$$p'_{km}(r') = p_{km} - T_k^{-1} \ll p \gg$$

p_{fl}是第 l 纤维中极化张量偏离平均极化场的偏差：

$$p_{fl}(r') = p_{fl} - T_l^{-1} \ll p \gg$$

在这一点上将这种方法局限于椭球形增强体是有用的，椭球形增强体与圆柱形增强体之间的区别将在下一节中论述。椭球形的几何特点具有能近似模拟很多形状的优点，例如连续纤维（长径比为∞）及盘片（长径比为 0）。

对一个隔离的椭球形增强体，应力极化张量在球体内部是一个常数(Eshelby，1957)，因此像提出一个容许场一样，提出如下的假设是合理的，即在每一纤维及基体胞元中的极化应力是一个对每个椭球都具有单一数值的分段常数。此外，Wu 及 McCullough(1977)指出，对不具有椭球对称性的函数 $f(r)$，积分为在原点的点函数，即

$$\int_v G^0_{ijkl} f(r)dV = E^0_{ijkl} f(0) \tag{9-133}$$

式中，E^0 为改进 Eshelby 张量，且为纤维长径比及参考相的函数。基于(9-133)式，对于椭球形状，(9-132)式中的积分可按下式计算：

$$\int_{r'} G^0(r - r')p'(r)dV' =$$

$$= \sum_k T_k E^0_{km} p_{km} S_k(r - X_k) - \sum_k T_k E^0_{km} T_k^{-1} \ll p \gg S_k(r - X_k) + \sum_l T_l E^0_{fl} P_{fl} S_l(r - X_l) - \sum_l T_l E^0_{fl} T_l^{-1} \ll p \gg S_l(r - X_l) \tag{9-134}$$

E^0_{fl}及 E^0_{km}由下两式定义：

$$\int_{r'} G^0(r - r')S_l(r' - X_l)dV' = E^0_{fl} S_l(r - X_l) \tag{9-135a}$$

及

$$\int_{r'} G^0(r - r')S_k(r' - X_k)dV' = E^0_{km} S_k(r - X_k) \tag{9-135b}$$

如果纤维形状近似为已知长径比的椭球体，则 E^0_{fl}可以计算出来。最后的横观各向同性 E^0 的元素列于表 9-9 中。

· p. 438 ·

张量 E^0_{km}是无法估算的，因为基体相的胞元分布是未知的，以后将会知道，对于弹性性能的下限（即将基体设为参考相时），并不需要估算 E^0_{km}。

因此，由(9-131)式及(9-134)式，对基体的第 k 胞元相中矢量 r，有：

$$p_{km} = M_{km} T_k^{-1} \varepsilon^0 - M_{km} E^0_{km} T_k^{-1} \ll p \gg \tag{9-136a}$$

式中，$M_{km}=(H_m-E_{km}^0)^{-1}$。相似地，对在第 l 纤维中的矢量 r，有：

$$p_{fl} = M_{fl}T_l^{-1}\varepsilon^f - M_{fl}E_{fl}^0T_l^{-1} \ll p \gg \tag{9-136b}$$

式中，$M_{fl}=(H_f-E_{fl}^0)^{-1}$。应力极化张量 p 的平均值 $\ll p \gg$ 定义如下：

$$\ll p \gg = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V}\int_{V} \Big[\sum_l T_l P_{fl} S_l(r - X_l) - \sum_k T_k p_{km} S_k(r - X_k) \Big] \mathrm{d}V \tag{9-137}$$

将(9-136)式代入(9-137)式并简化，得：

$$\ll p \gg = \mathbf{1} + v_f\langle M_f E_f^0\rangle + v_m\langle M_m E_m^0\rangle^{-1} \cdot (v_f\langle M_f\rangle + v_m\langle M_m\rangle)\varepsilon^0 \tag{9-138a}$$

或

$$\ll p \gg = \ll \mathbf{1} + ME^0 \gg^{-1} \ll M \gg \varepsilon^0 \tag{9-138b}$$

式中，**1** 为单位矩阵。

非均质材料的应变能密度可由有效性能表示为

$$\ll U_R^* \gg = \frac{1}{2}\bar{\varepsilon}^0 C^* \varepsilon^0 \tag{9-139}$$

将(9-138)式代入(9-127)式，并与(9-139)式比较，可得复合材料的有效性能为

表 9-9　张量 E^0 的元素

$E_{11}^0=E_{22}^0-(3\alpha h_3-4\beta h_1)/2$	
$E_{12}^0=(\alpha h_3)/2$	
$E_{13}^0=E_{23}^0=(2\alpha h_1)$	
$E_{33}^0=4(\alpha h_5-\beta h_2)$	
$E_{44}^0=E_{55}^0=2(4\alpha h_1-\beta h_1-2\beta h_2)$	
$E_{66}=2(\alpha h_3-2\beta h_1)$	
$\alpha=\frac{C_{22}^0-C_{44}^0}{4C_{22}^0C_{44}^0}$	$\beta=\frac{1}{4C_{66}^0}$
$h_2=1-h_1$	$h_4=h_1-h_3$
$h_5=1-2h_1+h_3$	
当长径比大于 1 时($a>1$)：	
$X^2=(a^2-1)/a^2$　　$Y=\frac{1}{x}\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)$	
$h_1=[2-(1-X^2)Y]/(2X^2)$	
$h_3=[6-3X^2+(X^4+2X^2-3)Y]/4X^4$	
当长径比等于 1 时($a=1$)：	
$h_1=2/3$	$h_3=8/15$
当长径比小于 1 时($0<a<1$)：	
$Z^2=a^2/(1-a^2)$	
$h_1=Z[(1+Z^2)\tan^{-1}(1/Z)-Z]$	
$h_3=Z[Z(1-Z^2)+(1-5Z^3+2Z^4)\tan^{-1}(1/Z)]/2$	

$$C^* = C^0 + \ll \mathbf{1} + ME^0 \gg^{-1} \ll M \gg \tag{9-140}$$

由 $M=(H-E^0)^{-1}$ 的定义，有

$$\mathbf{1} + ME^0 = MH \tag{9-141}$$

为了得到下限，利用(9-141)式将(9-140)式重写为

$$C^* = C^0 + (v_f\langle M_f H_f\rangle + v_m\langle M_m\rangle H_m)^{-1} \cdot (v_f\langle M_f\rangle - v_m\langle M_m\rangle) \tag{9-142}$$

将参考相选为基体，即 $C^0=C_m$，可得到改良 Hashin-Shtrikman 下限，此时，$\langle M_m\rangle=0$，$\langle M_m\rangle H_m=1$，(9-142)或简化为

$$C_{lb,d}^* = C_m + (v_f\langle M_f H_f\rangle + v_m)^{-1} \cdot (v_f\langle M_f\rangle) \tag{9-143}$$

• p. 439 •

式中，下标“lb”表示下限，“d”表示考查的是单独增强体分散系统。应注意计算(9-143)式时需要计算 $M_f H_f$ 的结构平均值，对下限而言，$H_f=(C_f-C_m)^{-1}$，类似于一个柔性张量；而 $M_f=(H_f-E_f^0)^{-1}$，可转化为一个刚性张量，H_f 与长径比无关。进一步，若纤维本身是各向同性的，则偏差量 H_f 可从结构平均值中移出，这时有效弹性性能为：

$$C_{lb,d}^* = C_m + (v_f\langle M_f\rangle H_f + v_m)^{-1}(v_f\langle M_f\rangle) \tag{9-144}$$

在本节随后的讨论中，都假设纤维和基体是各向同性的。$\langle \boldsymbol{M}_f \rangle$必须由对所有取向及长径比分布取平均值而求出。

将参考相设定为纤维，即 $\boldsymbol{C}^0=\boldsymbol{C}_f$，可以得到分散系统的上限，此时$\langle \boldsymbol{M}_f \rangle=0$，$\langle \boldsymbol{M}_f \rangle \boldsymbol{H}_f=1$，(9-142)式可简化为：

$$\boldsymbol{C}^*_{ub,d} = \boldsymbol{C}_f + (v_m \langle \boldsymbol{M}_m \rangle \boldsymbol{H}_m + v_f)^{-1}(v_m \langle \boldsymbol{M}_m \rangle) \tag{9-145}$$

然而，$\langle \boldsymbol{M}_m \rangle = \langle (\boldsymbol{H}_m - \boldsymbol{E}^0_m)^{-1} \rangle$不能直接计算，因为 $\boldsymbol{E}^0_m$ 是未知的。但用应变来表示(9-126)式，并且利用平均应变的表达式即 $\varepsilon^0 = v_f \langle \varepsilon_f \rangle + v_m \langle \varepsilon_m \rangle$，可得下列关系(Eduljee 等，1992b)：

$$\langle \boldsymbol{M}_m \rangle = (\boldsymbol{H}_m - \langle \boldsymbol{E}^0_f \rangle)^{-1} \tag{9-146}$$

这样，$\langle \boldsymbol{M}_m \rangle$可由$\langle \boldsymbol{E}^0_f \rangle$间接地计算。

分散系统改良极限的计算需要确定$\langle \boldsymbol{M} \rangle$及$\langle \boldsymbol{E}^0 \rangle$的结构平均值，这又需要了解纤维取向分布及纤维长径比分布的规律，有关内容将在下节中论述。

9.5.1.2 聚集系统

在引言中曾指出过，在片状模塑料中可见到畴(微区)结构。这种结构是由于切短粗纱部分在最终材料中仍保持纤维成束而产生的。这些聚集的纤维可作为局部相关的单元而起作用，因此有理由认为这种结构会表现出不同于完全分散纤维系统的性能。

聚集纤维系统的显微组织令人联想起“多晶”金属，其内部“晶粒”取向很广。因此，将这种结构中的畴划分为这样的“晶粒”：其每个晶粒内部都作为均质(但各向异性)材料而可用弹性常数矩阵 $\boldsymbol{C}_g$ 或柔性常数矩阵 $\boldsymbol{S}_g$ 来描述。如此抽象化可将分析简化为类似于单组元晶态金属的分析的情况。这个模型的应用需要：(i)确定代表性晶粒的性能，及(ii)确定晶粒各种取向平均化方法。

从对平行增强体系统性能的研究来看，大多数报道的“短纤维”模型属于聚集型模型一类来估计这种平行纤维聚集体的性能而且以取向平均看待，不同模型描述平行系统性能 $\boldsymbol{C}_g$ 的公式不同。

• p. 440 •

确定适合于平均化的特征“晶粒”的性能取决于聚集系统内的应力和应变分布。如果应力是均匀的，用于单组元性能的 Reuss 平均是可行的，所以聚集体的有效性能为 $\boldsymbol{S}^*=\langle \boldsymbol{S} \rangle$，其中 $\boldsymbol{S}$ 是特征晶粒的柔度矩阵；角括号表示对所有取向取平均值。

另一方面，如果应变是均匀的，则对单组元系统，Voigt 平均是可行的，$\boldsymbol{C}^*=\langle \boldsymbol{C} \rangle$，其中 $\boldsymbol{C}$ 是典型晶粒的弹性常数矩阵。均匀应变的条件可以被设想为晶粒平行相连，晶粒表现为微层板的形式，故复合材料可视为是这些微层板互相堆砌的集合体。这种平行结构由 Halpin 及 Pagano(1969)进行了层合板模拟，该模拟符合均匀应变的条件且与 Voigt 平均有差异。如果典型晶粒是各向异性的，Voigt 平均与 Reuss 平均可相差一个数量级。与前述一样，这两种平均值代表了性能的极限。如果应力和应变场是波动(起伏)的，则复合材料的性能将处在这两个极限值之间：$\langle \boldsymbol{S} \rangle^{-1} \leqslant \boldsymbol{C}^* < \langle \boldsymbol{C} \rangle$。

Christensen(1979)研究了无限长纤维这种特例下取向平均化的方法，他设想一个代表性体积元，其中含有随机排列的纤维，由于纤维是无限长的，它们能贯穿体积元的表面。并将所有被分割的区域连起来，此种情形相当于均匀应变条件，所以对 $\boldsymbol{C}$ 取 Voigt 平均值是可行的。

尽管分析方法不同，但 Christensen 模型与 Halpin 及 Pagano(1969)提出的层板模拟是等效的，由此两模型所得结果的差异归因于用来预测平行连续纤维层板性能 $\boldsymbol{C}$ 的公式如何选择。此外，这两个模型都是针对连续纤维随机取向或平面随机取向的。

Halpin 及 Kardos(1976)试图将层板模拟法推广到有限长纤维系统中，分析中将特征结构单元取为由一组平行短纤维组成的微层板，其中所有短纤维的长径比均为 a，微层板的纵向杨氏模量 E_L 可由 Halpin-Tsai 方程取 $\xi=2a$ 来计算。他们提出，由微层板平行短纤维的弹性常数矩阵 $\boldsymbol{C}$ 导出的取向平均可求得有效性能。弹性常数矩阵的平均化并不一定能保证得到，由于有限长短的纤维导致的不连续性会引起应力及应变场的波动，所以短纤维复合材料的有效性能是处于柔性常数平均值及弹性常数平均值之间。

· p. 441 ·

对于高纤维体积分数的片状模塑料，其畴结构的长度远比原始切短组纱的长度短得多，在高体积分数时，粗纱增加接触和压缩产生了一个显著的“旋涡”状，因此畴的尺寸随畴的长径比接近 1—2 而显著地下降(McCullough 等，1983)。必须强调，所观察到的畴的不连续性是在制备金相样品抛光时人为造成的结果，在实际材料中，畴是由原始粗纱的纤维连起来的，而粗纱也穿过了畴的表面，由于这种畴的相连性，应变场趋向于均匀条件，使弹性常数 $\boldsymbol{C}$ 的 Voigt 平均化成为合理的近似.也即呈聚集结构的不连续纤维系统的有效弹性常数 $\boldsymbol{C}_a^*=\langle \boldsymbol{C}_g\rangle$，其中〈 〉号表示对所有畴的取向及长径比取平均值。有效弹性常数可通过一个微层板来计算，该微层板是由其主轴与畴的纤维方向重合的平行增强体系统所组成的。

对于平行椭球增强体的特例，畴或“晶粒”的有效弹性常数 C_{al}^* 可采用改良极限法来求，下标“al”表示增强体完全平行。与连续纤维复合材料和分散短纤维复合材料一样，下限法预测结果可作为畴弹性常数的合理保守估计。据此：

$$\boldsymbol{C}_{lb,a}^* = \langle \boldsymbol{C}_{lb,al}^* \rangle \tag{9-147a}$$

及

$$\boldsymbol{C}_{lb,al}^* = \boldsymbol{C}_m + (v_f \boldsymbol{M}_f \boldsymbol{H}_f + v_m)^{-1}(v_f \boldsymbol{M}_f) \tag{9-147b}$$

对于长径比为无限的情况，(9-147)式等效于 Christensen 模型(1979)。

比较(9-144)式与(9-147b)式可以看出聚集模型与分散模型的明显差异，然而在下列两个条件下，聚集平均与分散平均是相同的：

——球状增强体——性能不取决于方向，因此预测结果也与平均化方法无关。

——完全平行纤维——聚集系统微结构几何特征等同于分散系统，因此两个平均化公式得到相同的结果。

$\boldsymbol{C}_{lb,al}^*$对所有长径比取平均值的方法不是很明确。该模型用于聚集结构时[(9-147b)式]，晶内的纤维可由一个椭球形增强体来近似，该椭球的短轴取为纤维的半径，而主轴取增强体内纤维长度之半。McCullough(1983)认为应用有效长径比作为畴的长径比而不是畴内的单个纤维的长径比。在任何情况下，以显微组织中测量长径比分布都需要主观的判断。

下一节所阐述的结果将突出聚集系统与分散系统预测性能的差异。

9.5.2 增强体几何(形状)的影响

9.5.1.1 小节的分析仅限于形状为椭球形的增强体,之所以如此是因为它容易进行数学处理,并能以长径比这个几何参数的变化而推广到很多其它形状增强体的系统中(如连续及不连续椭球形增强体,球状增强体及片状增强体)。椭球形假设已被用于 Wu(1966),Korringa(1973)和 Chou 等人(1980)的自适应场方法中,已及 Wu 及 McCullough(1977)和 Normura 及 Chou(1984)的极限法中。

尽管采用椭球形假设较方便,但在短纤维复合材料中不太可能是精确的椭球形。注射模压工艺中的"研磨"作用会产生大量不同长度的纤维及不同的端部几何形状——各种斜角端头,似圆锥端头、抛物面端头及直圆柱体。现已有几位研究者分析过端头形状的影响。特别是,Russel 及 Acrivos(1972)和 Russel(1973)用一个细长体近似地来考查低体积分数刚性增强体的各种几何形状的影响,结果表明,较钝的形状如圆柱形增强体的增强效果低于椭球形增强体。Aboudi(1983)已分析过三维周期性排列的平行矩形增强体的情况。近来,Carman 及 Reifsnider(1992)报道了对有限体积分数直圆柱形增强体的严格处理,对钢纤维(长径比为 50),埋入环氧基体系统的预测结果的比较表明,椭球形的纵向杨氏模量远远大于圆柱形时的情况,而圆柱形纵向杨氏模量比 Aboudi 模型对矩形增强体时的预测要高。对所有形状的增强体,其横向杨氏模量和剪切模量是可以比较的,在所有考虑的形状参数中,长径比是支配不连续纤维复合材料的主要几何参数。

由于弹性常数依赖于增强体形状及端部几何形状,这造成了推导弹性性能预测公式的困难,可以预料,当长径比足够大时,各种形状及端部形状的差别将减小以致可排除。下边的论述将集中在对圆柱形钝头部的分析,而认为圆锥状及抛物面端部的影响是处在椭球形和圆柱形之间。

一些研究者(Cox,1952;Rosen,1964;Kelley 及 Tyson,1965)利用"剪切滞后"模型分析过圆柱形不连续纤维内部及其周围的应力分布特征。Piggott(1980)和 Chou(1992)对这些结果进行了讨论。在这些分析当中,载荷是由作用于纤维-基体界面上的剪应力由基体传递到纤维上;从顶端向中部需要一个几倍于纤维直径的距离才能在纤维上达到足够的承载能力。

Whitney 及 Drzal(1987)分析了隔离圆柱形增强体的情况,该分析是解释纤维断裂结果的基础,为达到此目的,他们施加了一个自由端边界条件。此条件降低了增强体的增强效率,这样就得到了圆柱体效率的下限。他们分析了横观各向同性及拉伸应变的情况。在各向同性纤维及恒温条件下,在一个半径为 R 长度为 L 的圆柱体内部的轴向应力(σ_{zz})径向应力(σ_{rr})及剪切应力(σ_{rz})如下:

$$\sigma_{zz}(z) = A_1\epsilon^0[1-(1-\lambda z)\exp(-\lambda z)] \quad (0 < z < \frac{L}{2})$$

$$\sigma_{rr}(r,z) = \sigma_{\theta\theta}(r,z) = \epsilon^0\left[A_2 - A_1\beta^2\left(2-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right)(1-\lambda z)\exp(-\lambda z)\right]$$

$$\sigma_{rz}(r,z) = -A_1\epsilon^0\lambda\beta\chi\left(\frac{r}{R}\right)\exp(-\lambda z) \tag{9-148}$$

式中，ε^0 为远场应变，$\lambda=2\dfrac{\beta}{R}$，几个材料常数如下：

$$A_1 = E_f + [4k_f G_m \nu_f \frac{\nu_f - \nu_m}{k_f + G_m}$$

$$A_2 = 2k_f G_m \frac{\nu_f - \nu_m}{k_f + G_m}$$

$$\beta^2 = \frac{G_m/E_f}{1 - 4\nu_f G_m/E_f} \approx G_m/E_f$$

这些关系式描述了增强体内部应力分布的变化。特别是，轴向应力在纤维端部为 0，而随纤维延伸到中部时增加到一个渐近值 $\sigma_{zz}(\infty)=A_1\varepsilon^0$。这个特性反映了由基体剪应力向纤维传递载荷的情况，近端部的一段纤维长度称为“无效”或“临界”长度 L_c，它定义为应力从 0 增加到渐近值 95%所需的长度。该定义将临界长度与参数 β 联系起来，即：

$$L_c = 2.375\frac{R}{\beta} \tag{9-149}$$

这样，圆柱形纤维的临界长径比可定义为

$$a_c^* = \frac{2L_c}{2R} = \frac{2.375}{\beta} \tag{9-150}$$

对聚合物基体，所选纤维的临界长径在表 9-10 中给出。为使纤维有足够增强的效果，纤维的长径比必须大于临界长径比。

表 9-10　各种增强材料的材料参数及长径比

G_m = 0.924GPa（0.134 Msi），ν_m = 0.35

增强材料	材料参数			临界长径比
	E_f(GPa)(Msi)	ν_f	β	a_c^*
碳(AS-4)	241 (35.0)	0.25	0.0620	38
钢	190 (27.5)	0.30	0.0699	34
芳纶(Kevlar49)	124 (18.0)	0.33	0.0868	27
铜	105 (15.2)	0.3	0.0944	23
玻璃	71.6 (10.4)	0.22	0.115	20

Garman 及 Reifsnider(1992)将 Whitney 及 Drzal 的分析推广到受总体非对称载荷的有限纤维体积分数的情况，并且包括了在有限长纤维端部载荷传递的可能性。他们指出，处于近纤维端部的基体中的局部应力，尽管对分析失效应力很重要，但对系统应力的平均状态的影响很微弱。在此条件下，复合材料应力的平均状态可表示如下：

$$\boldsymbol{\sigma}^* = \frac{1}{V}\int_c\int_v[\boldsymbol{\sigma}_f(\infty) + \boldsymbol{\sigma}_m(\infty) + \boldsymbol{\sigma}^e(\boldsymbol{r})]\mathrm{d}V_r\mathrm{d}V_c \tag{9-151}$$

· p. 444 ·

式中，$\int_c[\cdot]\mathrm{d}V_c$ 表示对增强体所有取向及长径比分别取平均值，$\int_v[\cdot]\mathrm{d}V_r$ 表示位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 对体积取平均值。$\boldsymbol{\sigma}_x(\infty)$ 为在无限长纤维情况时在纤维($x=f$)及基体($x=m$)上的远场应力，$\boldsymbol{\sigma}^e(\boldsymbol{r})$ 表示与端部形状相关的纤维内的过渡应力。

平均化方法具有聚集平均的形式：

$$\boldsymbol{\sigma}^* = \int_c \boldsymbol{\sigma}_{al}^* \mathrm{d}V_c \tag{9-152}$$

其中，$\boldsymbol{\sigma}_{al}^* = \boldsymbol{\sigma}_{al}(\infty) - v_f\langle\boldsymbol{\sigma}_{al}^e(a)\rangle$

$$\langle\boldsymbol{\sigma}_{al}^e(a)\rangle = \frac{1}{v_f}\int_v \sigma^e(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V_f$$

式中，$\langle\sigma_{al}^{e}(a)\rangle$是由体积为 V_f 及长径比为 $a=\frac{L}{(2R)}$的单独纤维端部效应引入的平均应力。

Carman 及 Reifsnider 将他们的分析建立在与 9.3 节描述的"同心圆柱复合体"模型相同的同心圆柱体基元的基础上。因此，$\sigma_{al}(\infty)$表示一个无限长纤维复合体的平均应力。如同心圆柱复合体模型所描述的那样(Hashin 及 Rosen，1964)，Carman 及 Reifsnider 提出了一组含有材料参数以及由边界条件所确定的常数的预测公式，结果表明横向模量基本上与长径比无关，而纵向杨氏模量却强烈地依赖于长径比。基于这些结果，Eduljee 等(1992a)引入了合理的近似而得到了简化的表达式。

现在只讨论平行纤维随机排列的情况，即复合体是横观各向同性的。为方便起见，将下标"al"省略，但应意识到预测公式中的参数是经过对所有取向及长径比取平均后的量。与 Carman 及 Reifsnider 的分析相一致，Eduljee 提出，对长径比大于临界长径比的情况，横向弹性常数可由无限长径比时的远场值来近似，即 $a\gg a_c^*$，$C_{11}^*(a)=C_{11}^*(\infty)$，及 $C_{12}^*(a)=C_{12}^*(\infty)$，其余弹性常数与长径比的关系可通过设 $\sigma_{zz}=\sigma_{33}$，σ_{rr}及 σ_{rz}而求得。

对于随机排列平行圆柱横观各向同性这种特例，Carman 及 Reifsnider 把推导得的过渡应力简化成为 Whitney 及 Drzal 提出的(9-148)式的原始形式。为考虑有限体积分数的影响，Carman 及 Reifsnider 利用 Rosen(1964)提出的方法估算了系数 λ，得到如下结果：

$$\lambda(v_f)=\frac{2\phi_f(v_f)\beta}{R} \tag{9-153}$$

其中

$$\phi_f^2=\frac{\sqrt{v_f}}{2(1-\sqrt{v_f})}$$

$$\beta^2\approx\frac{G_m}{E_f}$$

对长度为 L、半径为 R 的圆柱体进行体积平均后，平均端部应力为

• p. 445 •

$$\langle\sigma_{33}^{e}(a)\rangle=-A_{33}\frac{1}{\phi_f\beta a}\cdot[1-(1+(\phi_f\beta a))\exp(-2\phi_f\beta a)]$$

$$\langle\sigma_{rr}^{e}(a)\rangle=-\left(\frac{5}{3}\right)A_{rr}\phi_f^2\beta^2\exp(-2\phi_f\beta a) \tag{9-154}$$

$$\langle\sigma_{rz}^{e}(a)\rangle=-\left(\frac{1}{4}\right)A_{rz}\frac{1}{a}[1-(1+(2\phi_f\beta a))\exp(-2\phi_f\beta a)]$$

其中，A 取决于材料性能，并且通过边界条件及纤维-基体界面处应力连续性而由应变来估算。当 $a\gg a_c^*$，含有 $\exp(-2\phi_f\beta a)$的项可以忽略。$\sigma(\infty)$为无限长同心圆柱复合体的远场应力，它可由 9.3 节讨论的改良下限公式来估计。综合这些结果，可得到长径比为 a_c 的平行圆柱弹性常数的近似关系式如下：

$$\begin{aligned}
C_{11}^*(a_c)&=C_{11}^*(\infty)\\
C_{12}^*(a_c)&=C_{12}^*(\infty)\\
C_{13}^*(a_c)&=C_{13}^*(\infty)\\
C_{33}^*(a_c)&=C_{33}^*(\infty)-v_f\frac{\Delta C_{33}}{\phi_f\beta a_c}\\
C_{55}^*(a_c)-C_{44}^*(a_c)&=C_{44}^*(\infty)-v_f\frac{\Delta C_{44}}{2a_c}
\end{aligned} \tag{9-155}$$

而 $\Delta P = P_f - P_m$ 。$C_{ij}^{*}(\infty)$相当于平行连续纤维系统改良下限的弹性常数，计算这些项的公式在 9.3 节中已给出。(9-155)式所得结果与 Carman 及 Reifsnider 所报道的结果相差不超过 2%。

9.5.3 结构平均化

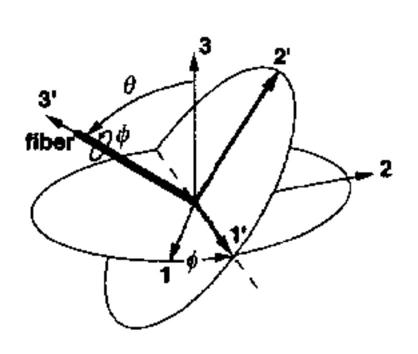


图 9-14 纤维取向轴的定义

不连续纤维复合材料预测公式中，微结构的影响被包括在某些参数的结构平均化量中。对于所阐述的模型，确定$\langle \boldsymbol{M} \rangle$，$\langle \boldsymbol{C}_{ij}^{*} \rangle$，$\langle \boldsymbol{E}^{0} \rangle$需要进行结构平均化。在随后的讨论中用$\langle A \rangle$代表这些量。由 Eulerian 角位向分布函数及长径比分布函数的知识可求得结构平均值。大体上，通过观察和测量复合材料的显微组织可得到这些分布函数。通过显微分析，可构造一个取向分布函数 $N(\phi,\theta,\psi)\mathrm{d}V_{\Omega}$，它表示了如图 9-14 所示的取向空间体积元 $\mathrm{d}V_{\Omega}$ 内按 ϕ,θ,ψ 所规定取向的纤维的分数。相似地也可构造一个长径比分布 $D(a)\mathrm{d}a$，它表示长径比在 $a \pm \mathrm{d}a$ 内的纤维的分数。这两种分布满足归一化条件。即

$$\int_{\Omega} N(\phi,\theta,\psi)\mathrm{d}V_{\Omega} = 1 \tag{9-156}$$

$$\int_{a} \mathrm{D(a)}da = 1 \tag{9-157}$$

结构平均具有下列形式：

$$\langle \boldsymbol{A} \rangle = \int_{\Omega}\int_{a} N(\phi,\theta,\psi)D(a)\boldsymbol{A}(\phi,\theta,\psi,a)\mathrm{d}V_{\Omega}\mathrm{d}a \tag{9-158}$$

· p. 446 ·

在高体积分数及较大长径比时，纤维取向依赖于长径比，为协调纤维的排列，某些取向会被排除。在这种情况下，无法进一步简化(9-158)式，除非已知纤维取向与长径比的具体关系。目前尚未找到这样的关系。在低体积分数及小长径比的情况下，纤维取向与长径比无关，即有：

$$\boldsymbol{A} = \langle \langle \boldsymbol{A} \rangle_{a} \rangle_{\Omega} = \langle \langle \boldsymbol{A} \rangle_{\Omega} \rangle_{a} \tag{9-159}$$

其中

$$\langle A \rangle_{a} = \int_{a} \boldsymbol{A}(\phi,\theta,\psi,a)D(a)\mathrm{d}a \tag{9-160a}$$

$$\langle \boldsymbol{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \boldsymbol{A}(\phi,\theta,\psi,a)N(\phi,\theta,\psi)\mathrm{d}V_{\Omega} \text{ 或}$$

$$\langle A \rangle_{\Omega} = \int_{0}^{2\pi}\int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} \boldsymbol{A}(\phi,\theta,\psi,a)N(\phi,\theta,\psi)\sin\theta \mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\psi \tag{9-160b}$$

这表明在低体积分数及小长径比条件下，可分别对取向分布及长径比分别取平均。

9.5.3.1 取向平均

为使符号简明，在本小节中将下角标 Ω 省略掉，但应时时注意$\langle A \rangle$表示的是取向平均量。如果张量 $\boldsymbol{A}$ 是横观各向同性的，则 $\boldsymbol{A}$ 与 ψ 无关，则：

$$\langle A\rangle=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}A(\phi,\theta)N(\phi,\theta)\sin\theta\mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta \tag{9-161}$$

其中

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}N(\phi,\theta)\sin\theta\mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta=1$$

另一方面，由于横观各向同性的原因，$\boldsymbol{A}$ 中的某些元素将发生关系(即不是独立的)。

纤维取向分布受到下列对称性条件的限制：

$$N(\phi,\theta)=N(-\phi,\theta) \tag{9-162a}$$

$$N(\phi,\theta)=N(\pi+\phi,\theta) \tag{9-162b}$$

$$N(\phi,\theta)=N(\phi,-\theta) \tag{9-162c}$$

这些对称性条件保证了大块材料的“上”和“下”以及“左”和“右”性能是平均而相等的。

进一步假设取向分布是分离的，即

$$N(\phi,\theta)=N_p(\phi)N_a(\theta) \tag{9-163}$$

以及对称性条件满足归一化条件，即

$$\int_0^{\pi}N_p(\phi)\mathrm{d}\phi=1 \tag{9-164a}$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}}N_a(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\phi=1 \tag{9-164b}$$

可以得到一个便于分析的模型。$\boldsymbol{A}(\phi,\theta)$表示相应于材料主轴的张量 $\boldsymbol{A}$ 在参考轴上的投影，即：

$$\boldsymbol{A}(\phi,\theta)=\boldsymbol{T}(\phi,\theta)\boldsymbol{A}\boldsymbol{T}^{-1}(\phi,\theta) \tag{9-165}$$

此矩阵关系的展开式含有 $\sin^m\theta\cos^n\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta$ 及 $\sin^m\phi\cos^n\phi\mathrm{d}\phi$ 等项，在 $N_p(\phi)$和 $N_a(\theta)$具有对称性的条件下，仅存的独立项具有$\langle\cos^2\phi\rangle$，$\langle\cos^4\phi\rangle$，$\langle\cos^2\theta\rangle$和$\langle\cos^4\theta\rangle$的形式。Munson-McGee 及 McCullough(1992)引入了四个定标取向参数来描述取向状态：

• p. 447 •

$$f_p=2\langle\cos^2\phi\rangle-1=\langle\cos^2\phi\rangle \tag{9-166a}$$

$$F_p=8\langle\cos^4\phi\rangle-8\langle\cos^2\phi\rangle+1=2\langle\cos^2 2\phi\rangle-1 \tag{9-166b}$$

$$f_a=\frac{1}{2}(3\langle\cos^2\theta\rangle-1)=\frac{1}{4}(3\langle\cos 2\theta\rangle+1) \tag{9-167a}$$

$$F_a=\frac{7}{8}\left[\frac{15}{7}\langle\cos^2 2\theta\rangle-1\right]=\frac{1}{2}(15\langle\cos^4\theta\rangle-15\langle\cos^2\theta\rangle+2) \tag{9-167b}$$

其中

$$\langle\cos^m\phi\rangle=\int_0^{\pi}N_p(\phi)\cos^m\phi\mathrm{d}\phi$$

$$\langle\cos^n\theta\rangle=\int_0^{\frac{\pi}{2}}N_a(\theta)\sin\theta\cos^n\theta\mathrm{d}\theta$$

f_p 取值范围为 0—1，$f_p=F_p=0$ 表示在 1—2 平面内随机分布；$f_p=F_p=1$ 表示纤维沿 1 轴平行。f_a 与 Hermans 取向函数(Hermans 等人，1946)相同，该函数已被广泛用于表征半晶态聚合物的晶粒取向分布。f_a 取值范围为 $-\frac{1}{2}$ —1，$f_a=-\frac{1}{2}$ 及 $F_a=1$ 表示所有纤维都在 1—2 平面内，并垂直于 3 轴；$f_a=F_a=0$ 表示沿 θ 角均匀分布；$f_a=F_a=1$ 表示所有纤维

平行于3轴。在前文规定的限制下，取向平均张量$\langle \boldsymbol{A}\rangle$的元素列于表9-11中(Munson-McGee及McCullough，1992)。

由表9-11总结的结果可以得到两个重要的特例。即压缩模压的片状模塑料的平面取向分布表明纤维被限制在一个平面内，在此状态下有$\theta=\frac{\pi}{2}$，所以$f_a=-\frac{1}{2}$及$F_a=1$，由此得到表9-12所总结的平面取向分布条件下位向平均化公式。轴的取向与类似棒材挤压过程有关。在这种情况下，纤维取向相对于挤压方向是随机的。设$f_p=F_p=0$，可得到表9-13总结的这种特殊取向分布。

• p. 448 •

上述分析表明，需要四个独立的统计参数f_p、F_p、f_a及F_a来表征横观各向同性体(或沿主轴均匀分布的正交各向异性体)的取向状态，而在某些特殊情况下，独立取向参数的数目可以减少。

表9-11 二阶正交各向异性张量的取向平均[a]

$$\langle A_{11}\rangle=k+\mu-\frac{1}{3}(1-f_p)(1-f_a)(n-k-\mu)-\Delta G_0\left[(1+f_p)(1-F_a)+\frac{5}{4}(1-f_a)(1-F_p)-\frac{1}{4}(1-F_a)(1-F_p)\right]$$

$$\langle A_{22}\rangle=(k+\mu)+\frac{1}{3}(1-f_p)(1-f_a)(n-k-\mu)-\Delta G_0\left[(1-f_p)(1-F_a)+\frac{5}{4}(1-f_a)(1-F_p)-\frac{1}{4}(1-F_a)(1-F_p)\right]$$

$$\langle A_{33}\rangle=n-\frac{2}{3}(1-f_a)(n-k-\mu)-2\Delta G_0(1-F_a)$$

$$\langle A_{12}\rangle=(k-\mu)+\frac{2}{3}(1-f_a)(l-k+\mu)+\frac{1}{4}\Delta G_0(1-F_p)[4-5f_a+F_a]$$

$$\langle A_{13}\rangle=l-\frac{1}{3}(1-f_p)(1-f_a)(l-k+\mu)+\Delta G_0(1+f_p)(1-F_a)$$

$$\langle A_{23}\rangle=l-\frac{1}{3}(1+f_p)(1-f_a)(l-k+\mu)+\Delta G_0(1-f_p)(1-F_a)$$

$$\langle A_{44}\rangle=\gamma-\frac{1}{3}(1+f_p)(1-f_a)(\gamma-\mu)+\Delta G_0(1-f_p)(1-F_a)$$

$$\langle A_{55}\rangle=\gamma-\frac{1}{3}(1-f_p)(1-f_a)(\gamma-\mu)+\Delta G_0(1+f_p)(1-F_a)$$

$$\langle A_{66}\rangle=\mu+\frac{2}{3}(1-f_a)(\gamma-\mu)+\frac{1}{4}\Delta G_0(1-F_p)[4-5f_a+F_a]$$

$$k=\frac{1}{4}[A_{11}+A_{22}+2A_{12}] \qquad f_p=\langle\cos 2\phi\rangle$$

$$\mu=\frac{1}{8}[A_{11}+A_{22}-2A_{12}+4A_{66}] \qquad F_p=2\langle\cos^2 2\phi\rangle-1$$

$$l=\frac{1}{2}[A_{13}+A_{23}]$$

$$\gamma=\frac{1}{2}[A_{44}+A_{55}] \qquad f_a=\frac{1}{4}[3\langle\cos 2\theta\rangle+1]$$

$$n=A_{33} \qquad F_a=\frac{7}{8}\left[\frac{15}{7}\langle\cos^2 2\theta\rangle-1\right]$$

$$\Delta G_0=\frac{1}{3}[(G_0-\mu)+2(G_0-\gamma)]$$

$$G_0=\frac{1}{15}(k+n-2l+6\mu+6\gamma)$$

[a] 由C_{ij}代替A_{ij}可求出弹性常数矩阵。由$S_{ij}(m_i m_j)$取代A_{ij}可求出柔性常数矩阵，其中当$i=1,2,3$时$m_i=1$；当$i=4,5,6$时，$m_i=2$。

描述偏离平面分布$\left(\theta=\frac{\pi}{2}\right)$条件的均匀离面分布也是令人感兴趣的。在这种情形下，分布$N_a(\theta)$取如下形式：

表 9-12　二阶正交各向异性张量的平面取向平均[a]

$\langle A_{11}\rangle_p = k_p + \mu_p + \frac{1}{2} f_p[n - k - \mu] + F_p(\mu_p - \gamma)$
$\langle A_{22}\rangle_p = k_p + \mu_p - \frac{1}{2} f_p[n - k - \mu] + F_p(\mu_p - \gamma)$
$\langle A_{33}\rangle_p = k + \mu$
$\langle A_{12}\rangle_p = k_p - \mu_p - F_p(\mu_p - \gamma)$
$\langle A_{13}\rangle_p = \frac{1}{2}(l + k - \mu) + \frac{1}{2} f_p(l - k - \mu)$
$\langle A_{23}\rangle_p = \frac{1}{2}(l + k - \mu) - \frac{1}{2} f_p(l - k - \mu)$
$\langle A_{44}\rangle_p = \frac{1}{2}(\gamma + \mu) - \frac{1}{2} f_p(\gamma - \mu)$
$\langle A_{55}\rangle_p = \frac{1}{2}(\gamma + \mu) + \frac{1}{2} f_p(\gamma - \mu)$
$\langle A_{66}\rangle_p = \mu_p - F_p(\mu_p - \gamma)$
$k = \frac{1}{4}[A_{11} + A_{22} + A_{12}]$　$f_p = \langle\cos 2\phi\rangle$
$\mu = \frac{1}{8}[A_{11} + A_{22} - 2A_{12} + 4A_{66}]$
$F_p = 2\langle\cos^2 2\phi\rangle - 1$
$l = \frac{1}{2}[A_{13} + A_{23}]$
$\gamma = \frac{1}{2}[A_{44} + A_{55}]$
$n = A_{33}$
$k_p = \frac{1}{8}[2(k + \mu + n) + 4l]$
$\mu_p = \frac{1}{8}[k - \mu - n - 2l + 4\gamma]$

[a] 用 C_{ij} 取代 A_{ij} 可求得弹性常数矩阵。由 $S_{ij}(m_i m_j)$ 取代 A_{ij} 可求得柔性常数矩阵，其中当 $i=1,2,3$ 时，$m_i=1$；当 $i=4,5,6$ 时，$m_i=2$。

表 9-13　二阶正交各向异性张量的轴取向平均[a]

$\langle A_{11}\rangle_a = \langle A_{22}\rangle_a = K_0 + \frac{3}{4}G_0 - \frac{2}{3} f_a[(k_p - \mu_p) - (k + \mu)] + \frac{3}{4}\Delta G_0 F_a$
$\langle A_{33}\rangle_a = K_0 + \frac{3}{4}G_0 + \frac{2}{3} f_a[n - k - \mu] + 2\Delta G_0 F_a$
$\langle A_{12}\rangle_a = K_0 - \frac{2}{3}G_0 - \frac{2}{3} f_a[(k_p - \mu_p) - (k - \mu)] + \frac{1}{4}\Delta G_0 F_a$
$\langle A_{13}\rangle_a = \langle A_{23}\rangle_a = K_0 - \frac{2}{3}G_0 - \frac{1}{3} f_a[l - k - \mu] - \Delta G_0 F_a$
$\langle A_{44}\rangle_a = \langle A_{55}\rangle_a = G_0 - \frac{1}{3} f_a[\gamma - \mu] - \Delta G_0 F_a$
$\langle A_{66}\rangle_a = G_0 - \frac{2}{3} f_a(\mu_p - \mu) - \frac{1}{4}\Delta G_0 F_a$
$k = \frac{1}{4}[A_{11} + A_{22} + A_{12}]$　$f_a = \frac{1}{4}[3\langle\cos 2\theta\rangle + 1]$
$\mu = \frac{1}{8}[A_{11} + A_{22} - 2A_{12} + 4A_{66}]$
$F_a = \frac{7}{8}\left[\frac{15}{7}\langle\cos^2 2\theta\rangle - 1\right]$
$l = \frac{1}{2}[A_{13} + A_{23}]$
$\gamma = \frac{1}{2}[A_{44} + A_{55}]$
$n = A_{33}$
$k_p = \frac{1}{8}[2(k - \mu + n) + 4l]$
$\mu_p = \frac{1}{8}[k + \mu - n - 2l + 4\gamma]$
$G_0 = \frac{1}{15}(k - n - 2l + 6\mu - 6\gamma)$
$K_0 = \frac{1}{9}(4k + 4l + n)$

[a] 由 C_{ij} 取代 A_{ij} 可求得弹性常数矩阵。由 $S_{ij}(m_i m_j)$ 取代 A_{ij} 可求得柔性常数矩阵，其中当 $i=1,2,3$ 时，$m_i=1$；当 $i=4,5,6$ 时，$m_i=2$。

$$N_a(\theta) = 0;\quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2} - \delta$$

$$N_a(\theta) = N_a^0;\quad \frac{\pi}{2} - \delta \leqslant \theta \leqslant \frac{\pi}{2} + \delta \tag{9-168}$$

$$N_a(\theta) = 0;\quad \frac{\pi}{2} + \delta < \theta < \pi$$

对这种分布，F_a 与 f_a 相关

$$F_a = f_a(1 + 6f_a) \tag{9-169a}$$

$$f_a = -\frac{1}{4}(1 + \cos 2\delta) \tag{9-169b}$$

如果偏离平面的变量很小，$\cos 2\delta \approx 1 (\approx 2\delta^2)$，则

• p. 449 •

$$(1 - f_a) = \frac{1}{2}(3 - \delta^2) \tag{9-170a}$$

$$(1 - F_a) = \frac{5}{2}\delta^2 \tag{9-170b}$$

偏离平行于1轴条件的均匀变量($\phi=0$)可以由 $N_p(\phi)$的如下特殊形式来描述：

$$\begin{aligned} N_p(\phi) &= 0; \quad -\pi < \phi < -\varepsilon \\ N_p(\phi) &= N_p^c; \quad -\varepsilon \leqslant \phi \leqslant \varepsilon \\ N_p(\phi) &= 0; \quad \varepsilon < \phi < \pi \end{aligned} \tag{9-171}$$

这样有

$$F_p = f_p \cos 2\varepsilon \tag{9-172a}$$

$$f_p = \frac{\sin 2\varepsilon}{2\varepsilon} \tag{9-172b}$$

如果变量很小，$\sin 2\varepsilon = 2\varepsilon - \left(\frac{4}{3}\right)\varepsilon^3$，则

$$(1 - f_p) = \frac{2}{3}\varepsilon^2 \tag{9-173a}$$

$$(1 - F_p) = \frac{8}{3}\varepsilon^2 \tag{9-173b}$$

f 及 F 间的普遍关系可由如下形式的单峰分布求出：

$$N_p(\phi) = A_p \cos^{k_p}\phi \tag{9-174a}$$

$$N_a(\theta) = A_a \cos^{k_a}\theta \tag{9-174b}$$

当 k 为0时，表示均匀(或随机)分布；当 k 趋于无限时，分布变为中心在0的delta函数。由这些结果可得：

$$F_p = \frac{f_p(2f_p - 1)}{2 - f_p} \tag{9-175a}$$

$$F_a = \frac{f_a(10f_a - 7)}{5 - 2f_a} \tag{9-175b}$$

9.5.3.2 长径比平均

在假设取向分布与长径比分布无关的条件下，长径比的平均化可在任意取向状态下进行，采用平行状态进行长径比的平均化较方便，即

$$\langle \boldsymbol{A} \rangle_a = \int_a A_{al} D(a) \mathrm{d}a \tag{9-176}$$

为简化符号，再一次将下标"a"及"al"去掉，但应时刻牢记本小节中$\langle \boldsymbol{A} \rangle$表示平行纤维作长径比的平均。

长径比分布数据通常是以矩形柱状图示的形式表示的。柱状图给出了长径比范围 a_k 在$-\frac{\Delta a_k}{2}$—$+\frac{\Delta a_k}{2}$之内的纤维数 n_k，对这种形式的数据，A_{ij}的长径比平均由下式给出：

$$\langle A_{ij} \rangle = \frac{\sum_k A_{ij}(a_k) n_k \Delta a_k}{\sum_k n_k \Delta a_k} \tag{9-177a}$$

如果间隔取得合适，即 $\Delta a_k=\Delta a$，则

$$\langle A_{ij}\rangle = \sum_k A_{ij}(a_k)f_k \tag{9-177b}$$

式中，$f_k=n_k/\sum n_k$，它是在间隔$-\frac{\Delta a}{2}\sim+\frac{\Delta a}{2}$之内纤维相应于长径比 a_k 的函数。

对于复杂依赖于 a 的量 $A_{ij}(a)$，进行精确的长径比平均需要进行(9-176)式的积分。然而，可以引入一些简化假设，以便进行分析。

对于 $a>a_c^*$ 的平行圆柱形增强体，根据(9-155)式，弹性常数对长径比的平均取如下简单形式：

• p. 150 •

$$\langle C_{ij}^*\rangle = C_{ij}^*(\infty) - \eta_{ij}\langle\frac{1}{a_c}\rangle \tag{9-178}$$

其中

$$\langle\frac{1}{a_c}\rangle = \int_a \frac{1}{a}D(a)\mathrm{d}a = \sum_k f_k\frac{1}{a_k}$$

及

$$\eta_{11}=\eta_{12}=\eta_{13}=0$$

$$\eta_{33}=\nu_f\frac{\Delta C_{33}}{\phi_f\beta},\eta_{44}=\eta_{55}=\nu_f\frac{\Delta C_{44}}{2}$$

这些简单结果表明，$\langle\frac{1}{a_c}\rangle$比$\langle a_c\rangle$更适合作为表征圆柱形增强体长径比分布的参数。这个结果加大了长径比分布曲线下尾部的权重，使得$\langle\frac{1}{a_c}\rangle\geqslant\frac{1}{\langle a_c\rangle}$或$\langle\frac{1}{a_c}\rangle^{-1}\leqslant\langle a_c\rangle$。因此，长径分布曲线低尾部比高尾部对弹性性能的影响更大。

(9-178)式的形式特别方便，因为长径比参数$\langle\frac{1}{a_c}\rangle$可以从长径比分布和取$\langle\frac{1}{a_c}\rangle^{-1}$作为有效长径比来对(9-155)式中变量 a_c 的直接代换而求得。对于椭球形增强体的情况，聚集平均、分散平均及上限平均(即 $\boldsymbol{C}^*$，$\boldsymbol{M}$ 及 $\boldsymbol{E}^0$)却不是那么直接，这些量对长径比的依赖通过形状函数 h_k 而产生复杂的形式。尽管如此，一个描述椭球形长径比分布的合适统计参数还是能够通过下述的近似代换而获得。

获得复杂函数的平均值的一个有效方法是将此函数近似为一个 Taylor 级数：即

$$F(a) = F(\langle g\rangle) + F'(g(a)-\langle g\rangle) + \frac{1}{2}F''(g(a)-\langle g\rangle)^2 + \cdots \tag{9-179}$$

式中，$g(a)$是一个简单函数，例如一个多项式；F'，F''，…是 F 相对于 $g(a)$的导数在$\langle g\rangle$处的值。利用这一近似，F 的平均值为

$$\langle F\rangle \approx F(g(a)) + \frac{1}{2}F''(g(a)-\langle g\rangle)^2 + \cdots \tag{9-180}$$

因为$\langle(g(a)-\langle g\rangle)\rangle=0$。

如果选择函数 $g(a)$使得含导数的项较小，则$\langle F\rangle=F(\langle g\rangle)$，这样，将函数 F 中的变量 a 由从$\langle g\rangle$中计算得到的值来取代，可以求得函数 F 的平均值。

长径比对 $\boldsymbol{C}^*$ 及 $\boldsymbol{M}$ 的影响体现在 $\boldsymbol{E}^0$ 中，并且由形状函数 $\boldsymbol{h}$ 确定。对一个各向同性参考相，表(9-9)中横观各向同性 $\boldsymbol{E}^0$ 的元素可由两个形状函数 h_2 及 h_4 来表示，即：

$$k_E = \frac{1}{2}(E_{11}^0 + E_{12}^0) = -\left(\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{G_0}\right)\cdot[(1-x_0)-(1-x_0)h_2+x_0h_4]$$

$$\mu_E = \frac{1}{2}(E_{11}^0 + E_{12}^0) = -\left(\frac{1}{8}\right)\left(\frac{1}{G_0}\right)\cdot[(2-x_0)-(2-x_0)h_2+x_0h_4]$$

$$n_E = E_{33}^0 = -\left(\frac{1}{G_0}\right)[(1-x_0)h_2+x_0h_4]$$

$$\lambda_E = E_{13}^0 = E_{23}^0 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{G_0}\right)x_0h_4$$

$$\gamma_F = E_{44}^0 = E_{55}^0 = -\frac{1}{8}\left(\frac{1}{G_0}\right)[1+h_2-4x_0h_4] \tag{9-181}$$

式中，$x_0=1/[2(1-\nu_0)]$，G_0 和 ν_0 为参考相的剪切模量及泊松比。

• p. 451 •

形状函数 h_2 及 h_4 含有一个常用对数项，所以它们有如下关系：

$$h_4 - \frac{1}{2}\left(\frac{2a^2+1}{a^2-1}\right)h_2 + \frac{1}{2(a^2-1)} = 0 \tag{9-182a}$$

当 $a \gg 1$，h_4 可由 h_2 表示，即

$$h_4 = h_2 - \frac{1}{2a^2} \tag{9-182b}$$

及

$$h_2 = (a^2-1)^{-1}\cdot\left[-1+\left(\frac{a^2}{a^2-1}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\ln\frac{a+\sqrt{a^2-1}}{a-\sqrt{a^2-1}}\right] \tag{9-182c}$$

(9-182c)式中的对数项展开成级数可得一个多项式

$$h_2(a) = \alpha\sum_{n=0}^{\infty}(2n+3)^{-1}(1-\alpha)^n \tag{9-183}$$

式中，$\alpha=\frac{1}{a^2}$。

当 $a=1$ 时，$h_2=\frac{1}{3}$；当 $a\to\infty$ 时，$h_2\to 0$，可见用 α 作为长径比分布的表征参数较合适。实际上，回归分析表明，当 $a>10$ 时，$\boldsymbol{E}^0$，$\boldsymbol{M}$ 及 $\boldsymbol{C}^*$ 的所有元素都可由 α 的三次多项式精确地表示。如果取 $g(a)=\alpha=\frac{1}{a^2}$，则 E_{ij}^0，M_{ij} 及 $C_{ij}^*=F$ 的平均值具有如下的形式：

$$\begin{aligned}\langle F\rangle = F(\langle\alpha\rangle) &+ \frac{1}{2}(F'' - \langle\alpha\rangle F''')\cdot(\langle\alpha^2\rangle - \langle\alpha\rangle^2) \\ &+ \frac{1}{6}F'''(\langle\alpha^3\rangle - \langle\alpha\rangle^3) + \cdots\end{aligned} \tag{9-184}$$

式中，F'' 及 F''' 是 F 在 $\langle\alpha\rangle$ 处相对于 α 的二阶及三阶导数，而 $(\langle\alpha^2\rangle-\langle\alpha\rangle^2)$ 是对分布函数分散度的度量；$(\langle\alpha^3\rangle-\langle\alpha\rangle^3)$ 是对分布不均匀性的度量。

$\langle F\rangle$ 的真实平均与由替换方法得到的平均值之间的偏差为

$$\begin{aligned}\delta &= \left[\frac{\langle F\rangle}{F(\langle\alpha\rangle)}\right] - 1 \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{F(\langle\alpha\rangle)}\right]\cdot[F'' - \langle\alpha\rangle F'''](\langle\alpha^2\rangle - \langle\alpha\rangle^2) + \frac{1}{6}[F'''/F(\langle\alpha\rangle)](\langle\alpha^3\rangle - \langle\alpha\rangle^3)\end{aligned} \tag{9-185}$$

如果 δ 较小(0.01~0.02),采用替换法求 $\langle F\rangle$ 较方便。δ 值取决于长径比分布的宽度及非对称性以及由 F'' 及 F''' 表示的 F 对 a 的依赖程度。Eduljec 及 McCullough(1992)研究过一个"最坏"长径比分布的玻璃纤维/聚合物系统,结果表明,在 $20<a<200$ 范围内,δ 小于 1%。因此对多数实用体系,可采用替换近似法来描述长径比分布对性能的影响。

替换近似是估汁长径比分布作用的一个简便方法。有效平均长径比 $a_e=\langle a\rangle^{\frac{1}{2}}=\langle\frac{1}{a_2}\rangle^{-\frac{1}{2}}$ 可直接从长径比分布的柱形图中得到,并且通过替换近似:$\langle \boldsymbol{E}^0\rangle=\boldsymbol{E}^0(\langle a\rangle)$、$\langle \boldsymbol{M}\rangle=\boldsymbol{M}(\langle a\rangle)$,及 $\langle \boldsymbol{C}^*\rangle=\boldsymbol{C}^*(\langle a\rangle)$,可求出 $\langle \boldsymbol{E}^0\rangle$,$\langle \boldsymbol{M}\rangle$ 及 $\langle \boldsymbol{C}^*\rangle$ 的值。正如圆柱形增强体的情况一样,用 $\langle\frac{1}{a^2}\rangle$ 作为椭球形增强体长径比分布的表征参数,强调了在预测不连续系统的弹性性能对长径比分布曲线"低尾"的重要性,即

$$a_e(=\langle\frac{1}{a^2}\rangle^{\frac{1}{2}})<\langle a\rangle$$

• p.452 •

9.5.4 小结

本节阐述的不连续纤维复合材料弹性常数的预测公式提供了辨别这些复合材料复杂微结构表征参数的优点。经平均化的分析表明,取向分布及长径比分布是两类表征微结构的重要参量,取向状态的定标参数(f_s,F_s,f_p,F_p)包括了 $\cos\theta$ 及 $\cos\phi$ 的二次方及四次方项,或 $\cos 2\theta$ 及 $\cos 2\phi$ 的一次方及二次方项;长径比分布参数包括 $\langle\frac{1}{a^2}\rangle$ 及变量 $\alpha=\frac{1}{a^2}$ 的更高阶量。为得到合理的近似,在表 9-9 给出的 $\boldsymbol{E}^0$ 的元素中用 $\langle\frac{1}{a^2}\rangle^{-\frac{1}{2}}$ 取代变量 a,可以求得 $\langle \boldsymbol{A}(a)\rangle$($\boldsymbol{A}-\boldsymbol{M}$,$\boldsymbol{E}^0$,$\boldsymbol{C}^*_{ai}$)关于长径比的平均值。

提出了一个能区分连续纤维复合材料中分散结构及聚集结构的公式。分散型微结构由一个结构函数来定义。分散平均与聚集平均在椭球形增强体和完全平行增强体的情况是等效的。分析的结果表明,分散结构比相同体系的聚集结构的弹性性能高,因为分散系统的增强效率高。大多数研究集中在聚集结构的取向平均化方法上。聚集平均可用于片状模塑复合材料,因为其内部存在"畴"(微区)结构;而分散平均方法更适合于挤压、树脂转移及注射模塑复合材料。

将不连续纤维复合材料弹性常数的模型预测结果与实验相比较是重要的。遗憾的是,很少有文献同时报道力学性能与取向分布及长径比分布的实际数据。在下一节中,将对各种预测模型进行比较,并且也少量地对预测与实测结果进行比较。

9.6 不连续纤维系统的微结构与弹性性能的关系

9.3 节所论述的平行连续纤维系统是取向状态以及长径比为无限大的最简单情况。由球状增强体增强的颗粒复合材料尽管内部存在较复杂的内应力-应变场,分析处理仍然相对简单,因为其长径比为 1,且性能与方向无关(各向同性)。前节所述的不连续纤维系统具有更复杂的微结构,须在细观力学模型中引入附加参数。如前节所述,在进行结构平均化计算时引入了四个取向因子(f_a,F_a,f_p,F_p)及至少一个"有效"长径比参数(椭球形为

a_e；圆柱形为 a_c）。因此预测的结果就计入了纤维取向及长径比分布各种状态的影响。进一步针对分散型及聚集型两种不同的结果，也得到了不同的预测模型。前节分析的结果表明，可用下限模型作为弹性性能较合理的保守估计。

· p. 453 ·

在本节中，为简化弹性性能与不连续纤维系统的组元、体积分数及微结构间的关系将引入一些假设，这些简化提供了一个更直接地评估各种微结构参数对弹性性能影响的工具，并且可作为理论预测与实验相比较的基础。

这些模型的一个重要特征是：选取特殊的结构参数，可得到针对具体材料系统的预测公式。例如，取 $f_a=F_a=1$，$f_p=F_p=0$，$a=\infty$，可得到平行连续纤维系统的关系式；如果 $a=1$，则消除了对取向因子的依赖，并可得到球形颗粒系统的预测公式。如 9.5 节所述，选择合适的取向参数可得到特殊的取向状态。下边将进一步分析三种特殊取向状态，即平行、平面分布及三维分布情况下的预测模型。

9.6.1 平行增强体（定向排列）

所有增强体都平行时即为平行（定向）系统，其中所有增强体的长轴都平行于 3 轴方向。这种情况下，分散型及聚集型模型并无区别，然而此时求得的弹性常数为聚集平均的基础。按照 Eduljee 等人（1992a）的分析，将首先处理平行椭球形增强体的弹性常数，然后将其与平行圆柱形增强体的弹性常数相比较。

具有均匀或有效长径比 a_e 的椭球型增强体系统的下限预测公式如下：

$$\boldsymbol{C}_{lb}^{*}=\boldsymbol{C}_{m}+v_{f}(\boldsymbol{H}_{f}-v_{m}\boldsymbol{E}_{m}^{0})^{-1} \tag{9-186}$$

为简化符号，在以下讨论中去掉下标“lb”。在假设平行于 3 轴的随机排列条件下，弹性常数矩阵是横观各向同性的，即有

$$C_{11}^{*}=C_{22}^{*},\ C_{23}^{*}=C_{13}^{*},\ C_{44}^{*}=C_{55}^{*}=G_{LT}^{*}$$

$$C_{66}^{*}=\frac{1}{2}(C_{11}^{*}-C_{12}^{*})=G_{TT}^{*}$$

$$k^{*}=\frac{1}{2}(C_{11}^{*}+C_{12}^{*})$$

式中，L 和 T 分别表示纵向和横向。

对在一个各向同性介质基体中的各向同性增强体，关系式简化为下列形式的五个方程

$$P^{*}=P_{m}+[v_{f}\Delta P+v_{f}v_{m}\Delta kPH_{P}]/D_{P} \tag{9-187}$$

其中，$P=k,G_{TT},G_{LT},G_{13},G_{33}$，$\Delta P=P_{f}-P_{m}$，及

$$P=\left(\frac{\Delta E}{G_{m}}\right)\left[1-\frac{4k_{f}k_{m}(\nu_{f}-\nu_{m})^{2}}{\Delta k\Delta E}\right]\doteq\frac{\Delta E}{G_{m}}$$

H_P 由形状函数 h（按表 9-8 定义）的形式给出

$$H_{D}=(1-x_{0})h_{1}h_{2}+x_{0}h_{4}$$

$$H_{k}=H_{D}-h_{2}^{2}(1-x_{0})$$

$$H_{C_{33}}=H_{D}+h_{1}^{2}(1-x_{0})$$

$$H_{C_{13}}=x_{0}h_{4} \tag{9-188}$$

$$H_{G_{LT}} = H_{G_{TT}} = 0$$

• p. 454 •

其中

$$x_0 = \frac{1}{2(1-\nu_m)}$$

而 D 由下列公式给出：

$$D_{G_{TT}} = \left(\frac{1}{2G_m}\right)[2G_m + v_m(2-x_0)\Delta G]\left\{1 - Q_{TT}\left[h_2 - \left(\frac{x_0}{2-x_0}\right)h_4\right]\right\} \quad (9\text{-}189a)$$

$$Q_{TT} = \frac{v_m \Delta G(2-x_0)}{2G_m + v_m(2-x_0)\Delta G}$$

$$D_{G_{LT}} = \left(\frac{1}{2G_m}\right)(G_f + G_m - v_f\Delta G)\cdot[1 - Q_{LT}(4x_0h_4 - h_2)] \quad (9\text{-}189b)$$

$$Q_{LT} = \frac{v_m \Delta G}{G_f + G_m - v_f \Delta G}$$

$$D_k = D_{c_{13}} = D_{c_{33}} = D$$

$$= \left[1 + v_m\left(\frac{\Delta k}{G_m}\right)(1-x_0)\right]\cdot(1 + v_m p H_D) + v_m Q_D$$

(9-189c)

$$Q_D = \left(\frac{\Delta G}{G_m}\right)[(1-x_0)h_2 + 3x_0h_4] - pH_D$$

Q_D 对 D 的贡献最多不超过 1%，因此可以忽略。

长径比对横向弹性常数 k^* 及 G^*_{TT} 的影响不大。事实上，长径比 $a_c > 25[(1-2\nu_m)/(3-4\nu_m)]^{\frac{1}{2}}$ 时的 k^* 及 G^*_{TT} 值与当 $a_c \to \infty$ 时的值相差不到 1%。对典型的聚合物基体，这种情况相当于长径比 >10 的情形。

当长径比 $a_c > 22[(G_f - G_m)/(G_f + G_m)]^{\frac{1}{2}}$ 时，其 G^*_{LT} 与连续纤维系统（$a_c \to \infty$）的值相差不超过 1%。因此对 $a_c > 20$ 的情况，k^*，G^*_{TT} 及 G^*_{LT} 值可由连续纤维系统的公式计算：

$$G^*_{TT}(a_c > 20) = G^*_{TT}(\infty) = G_m + \frac{v_f \Delta G G_m(1-\nu_m)}{G_m(1-\nu_m) + \frac{1}{4}v_m \Delta G(3-4\nu_m)} \quad (9\text{-}190a)$$

$$G^*_{LT}(a_c > 20) = G^*_{LT}(\infty) = G_m + \frac{2v_f G_m \Delta G}{G_f + G_m - v_f \Delta G} \quad (9\text{-}190b)$$

$$k^*(a_c > 20) = k^*(\infty) = k_m + \frac{v_f \Delta k k_m(1-\nu_m)}{k_m(1-\nu_m) + \frac{1}{2}v_m \Delta k} \quad (9\text{-}190c)$$

其中，$k_m = \dfrac{G_m}{1-2\nu_m}$

$$\Delta k(1-2\nu_f) = \Delta G + G_m\left(\frac{2\Delta\nu}{1-2\nu_m}\right) \doteq \Delta G$$

长径比对轴向弹性常数 C^*_{33} 及 C^*_{13} 的影响较大。可用这些参数来表示常用的工程常数 E^*_L 及 ν^*_{LT}

$$\nu^*_{LT} = \frac{C^*_{13}}{2k^*} \quad (9\text{-}191)$$

$$E_L^* = C_{33}^* - \frac{C_{13}^*}{k^*} = C_{33}^* - 4k^*(\nu_{LT}^*)^2 \tag{9-192}$$

对长径比大于 20 的情况，形状函数可以近似为

$$h_1 = 1 \tag{9-193a}$$

$$h_2 = \frac{g}{a_e^2} \quad (g = 2.9) \tag{9-193b}$$

$$h_4 = ch_2 \qquad \left\{c = 1 - \left(\frac{1}{2g}\right) = 0.83\right\} \tag{9-193c}$$

利用这些形状函数的近似式及 $E_f > E_m, G_f > G_m$ 的条件，可得到 ν_{LT}^* 及 E_L^* 的下列表达式：

• p. 455 •

$$E^*(a_e \geq 20) = E_L^*(\infty) - v_f \Delta E\left[\frac{v_m(\Delta E/G_m)H_D^0}{a_e^2 + v_m(\Delta E/G_m)H_D^0}\right] \tag{9-194}$$

$$E_L^*(\infty) \doteq v_f E_f + v_m E_m$$

$$H_D^0 = \left[1 - \frac{(1-c)}{2(1-\nu_m)}\right]g$$

$$\nu_{LT}^*(a_e \geqslant 20) = \nu_{LT}^*(\infty) - v_f v_m\left[\frac{\Delta k}{k_f - v_m \Delta k(1-x_0)}\right] \cdot \left[\frac{(\Delta E/G_m)H_v^0}{a_e^2 + v_m(\Delta E/G_m)H_D^0}\right] \tag{9-195}$$

$$\nu_{LT}^*(\infty) = v_f \nu_f + v_m \nu_m + v_f v_m\left[\frac{\Delta k \Delta \nu(1-x_0)}{k_f - v_m \Delta k(1-x_0)}\right]$$

$$H_v^0 = \left[\frac{\Delta C_{13}}{\Delta k}H_D^0 - x_0 c\right]g \doteq [2\nu_f H_D^0 - x_0 c]g$$

$$= \frac{1}{2(1-\nu_m)}[2\nu_f(1-2\nu_m) - c(1-2\nu_f)]g$$

当长径比 $a_e > 9[(E_f - E_m)/G_m]^{\frac{1}{2}}$ 时，E_L^* 及 ν_{LT}^* 与连续纤维系统的值相差不到 1%，对典型的玻璃/聚合物系统，保持连续纤维特性的极限是 $a_e > 80$，在此范围内时，椭球平行系统可当作连续纤维复合材料来处理。

对圆柱形增强体的有效长径比 a_c 也可作相似地简化。当 $a_c > \left(\frac{3}{2}\right)a_c^*$ 时，$k^*(a_c)$ 及 $G_{TT}^*(a_c)$ 与长径比无关，并且分别等于 $k^*(\infty)$ 及 $G_{TT}^*(\infty)$。

当 $a_c > \left(\frac{3}{2}\right)a_c^*$ 时，忽略含 $\exp(-2\beta\phi_f a_c)$ 的项（在(9-154)式中）可近似得到工程常数 E_L^*、ν_{LT}^* 及 G_{LT}^*，对平行圆柱形增强体的系统，可得到下列简单关系：

$$\begin{aligned}
E_L^*(a_c) &= E_L^*(\infty) - v_f \frac{\Delta E}{\phi_f \beta a_c} \\
G_{LT}^*(a_c) &= G_{LT}^*(\infty) - v_f \frac{\Delta G}{2a_c} \\
\nu_{LT}^*(a_c) &= \nu_{LT}^*(\infty) \\
k_T^*(a_c) &= k^*(\infty) \\
G_{TT}^*(a_c) &= G_{TT}^*(\infty)
\end{aligned} \tag{9-196}$$

由(9-196)式计算的值与 Carman 及 Reifsnider(1992)用长径比为 50 及 100 的环氧/钢丝复合材料所报道的 $E_L^*(a_c)$ 及 $G_{LT}^*(a_c)$ 符合得很好。

从(9-196)式中还可看出，对圆柱增强体系统，描述长径比的更合适的参数是$\langle\frac{1}{a}\rangle$。而对椭球系统是$\langle\frac{1}{a^2}\rangle$。

对面内参数k^*及G_{LT}^*，椭球及圆柱两种模型预测的值基本相等。如所预料的，由增强体形状不同产生的差别主要体现在轴向参数E_{L}^*，G_{LT}^*及ν_{LT}^*上，面内工程常数E_{T}^*及ν_{TT}^*可由下列标准辅助关系计算：

$$\frac{1}{E_{\mathrm{T}}} = \frac{1}{4G_{\mathrm{TT}}} + \frac{1}{4k} - \frac{\nu_{\mathrm{LT}}^2}{E_{\mathrm{L}}} \tag{9-197}$$

$$\nu_{\mathrm{TT}} = \frac{E_{\mathrm{L}}(k - G_{\mathrm{TT}}) - 4kG_{\mathrm{TT}}\nu_{\mathrm{LT}}^2}{E_{\mathrm{L}}(k + G_{\mathrm{TT}}) + 4kG_{\mathrm{TT}}\nu_{\mathrm{LT}}^2} \tag{9-198}$$

横向杨氏模量受包含G_{TT}及k的项所支配，因此对平行圆柱系统及平行椭球系统，E_{T}应大致相等，而且E_{T}基本上与长径比无关。而横向泊松比ν_{TT}则通过E_{L}^*的关系而与形状及长径比有关。

· p. 156 ·

不连续纤维系统弹性性能的实验测定可重复性在5%—10%内，所以当预测的差小于10%时很难区分形状模型。对于圆柱形及椭球形模型预测相差大于10%的长径比下限列于表9-14中。对典型的玻璃/聚合物，当长径比约大于150时，形状的影响不易区分(在10%之内)，对E_{f}及G_{m}相差较大的情况(如钢/聚合物)，极限长径比增加到约400。

表9-14 使椭球及圆柱模型预测值的差不超过10%的极限长径比的估计值

弹性性能	极限长径比 $a_{\lim}$
k^*	$3.5\sqrt{(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{m}})/G_{\mathrm{m}}}$
G_{TT}^*	$3.5\sqrt{(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{m}})/G_{\mathrm{m}}}$
ν_{LT}^*	$5\sqrt{(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{m}})/G_{\mathrm{m}}}$
G_{LT}^*	$2(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{m}})/G_{\mathrm{m}}$
E_{L}^*	$15\sqrt{(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{m}})/G_{\mathrm{m}}}$

椭球形和圆柱形增强体的相对增强效率可通过比较它们的E_{L}^*的表达式而获得。为使两种形状增强体达到相同的增强效果，即$E_{\mathrm{L}}^*(a_{\mathrm{c}})=E_{\mathrm{L}}^*(a_{\mathrm{e}})$，应有

$$a_{\mathrm{eq}}^2 = v_{\mathrm{m}}\frac{\Delta E}{G_{\mathrm{m}}}H_{\mathrm{D}}^0\left[\beta\phi_{\mathrm{f}}a_{\mathrm{c}}\frac{\Delta E}{E_{\mathrm{D}}} - 1\right] \tag{9-199}$$

a_{eq}是与长径比为a_{c}的圆柱形增强体增强效果相同时的椭球形增强体的细长比。显然，$a_{\mathrm{eq}} < a_{\mathrm{c}}$，说明椭球形增强体具有更高的增强效果。

平行不连续纤维模型公式的实验验证比较困难，因为在实际制备过程中不可能得到纤维完全平行的状态。下面研究给出的是“近”平行系统的典型性能。

Berthelot等人(1978)及Berthelot(1982)报道了钢丝和铜丝增强环氧聚合物复合材料的弹性性能。他们采用直径为0.1及0.2mm的孤立丝，切短成长度为5～20mm。长径比为50—200的圆柱形短纤维，最后利用人工排布制成体积分数为0.05—0.4的平行短纤维复合材料板。显微观察发现纤维平行度在±10°之内。

Corman及Reifnsider(1992)的研究表明，对纤维完全平行($\phi=0$)以及所有纤维平行度差10°的圆柱形模型的预测结果将Berthelot等人(1978)所报道的钢纤维增强环氧聚合物复合材料的实验结果包括在其间，应用(9-196)—(9-198)的简化公式可以得到能与上述钢及铜丝系统实测值相比较的预测结果。

Carman及Reifnsider(1992)将圆柱模型E_{L}的预测与基于Russel(1973)椭球模型对

极低体积分数系统的预测以及 Halpin-Tsai 方程及 Aboudi(1983)周期矩形纤维模型的预测进行了比较。椭球模型及 Halpin-Tsai 方程的预测高于圆柱模型;周期性矩型纤维模型预测的 E_L^* 较低。Carman 及 Reifnsider 认为不连续纤维复合材料适合用圆柱模型来描述。
· p. 457 ·

Kacir 等(1978a,b)检验了短玻璃纤维增强环氧聚合物基复合材料的弹性性能,其实验用复合材料是用 3.1mm(0.125in)及 6.2mm(0.25in)切短束丝制备的,其中每束含有 400 根直径为 10μm 的纤维,纤维的体积分数 $v_f=0.5$。

这些研究者通过示踪纤维测量了模压板的纤维取向,未发现纤维长度降低的现象。在本工作中所获得的最高纤维平行度相当于 90%的纤维在平行轴的±15°之内。根据每隔 5°测定累积纤维取向得到的。由这些数据来看,取向的最高水平相当于取向因子 $f_p=0.88$。

如果孤立纤维的长径比相当于 310 及 620。而在此范围内的长径比意味着纵向杨氏模量基本上等于连续纤维系统的纵向杨氏模量,即可由简单混合法则来计算。然而混合法则计算结果却显著大于实验所得的 E_L^*。Kacir 等人(1978a)认为纤维"……是以束丝的形式而非单根的形式对载荷起作用,因而应考虑的是束的尺寸而非纤维的直径…"。显微观察发现在一些孤立纤维之间存在大量不同直径的密集纤维束。显然,虽经过分散纤维束的工艺处理,但仍保留了部分纤维束的形态。根据这种观察结果,Kacir 等人(1978a)提出用有效束长径比 53 及 136 来取代纤维长径比 310 及 620。利用束长径比的概念及所报道的束取向分布数据,Carman 及 Reifnsider(1992)用圆柱模型作了预测,其结果与 Kacir 等(1978b)所报道的 E_L^* 的实验值符合得非常好。

这种有效长径比是有几分随机的,并且应视为一种可调节参数,它能涉及细观力学模型中未考虑的内聚作用的影响。可以预料,纤维束中的纤维的分散纤维具有更强的内聚性。但是,假设内聚纤维束为圆柱形并无充分的理由。事实上,在分散纤维束的工艺中产生的剪切作用倾向于仍保留很多形状的束结构,其中椭球形应是较稳定的。Kacir 等(1978b)所报道的 E_L^* 实验值恰好与假设有效椭球长径比为 30 及 45 的情况相符合。
· p. 458 ·

Blumentritt 等(1974,1975)对大量短纤维增强热塑性聚合物的体系进行了研究,纤维长径比范围为 200—1250,纤维杨氏模量从 0.16GPa 到 266GPa,采用干混工艺,将热塑性聚合物粉末与切短纤维束混合起来,用手工排布方法制备了"近平行"纤维的试样,将试样置于加热的压机中进行模压以使"熔化"热塑性聚合物又使纤维/聚合物的混合物凝固,最终所得复合材料板材的厚度为 1mm(0.04in),纤维体积分数从 0.1 到 0.5,对板材的显微观察发现纤维平行度较高,纤维断裂很少且是分散的,然而纤维间的距离是不等的。

Blumentritt 等(1974,1975)研究了上述板材纤维增强效率因子 K_E 对 E_L^* 的影响,即

$$E_L^* = v_f E_f K_E + v_m E_m \tag{9-200}$$

将(9-196)式与(9-200)式比较,可得

$$K_E = 1 - \left(\frac{\Delta E/E_f}{\phi_f \beta a}\right) \tag{9-201}$$

在该工作中,β 的范围为 0.0077—0.42,因此对长径比处在 200—1250 范围内的不连续纤维的情况,K_E 的理想值应大于 0.90。Blumentritt 所报道的 K_E 在 0.17—0.84 之间,他把

这种差异归因于"不完善性"，认为现有模型没有一个能精确地预测 E_L^c，并且得出了"纤维效率与纤维或基体之间的关系尚未发现…"的结论。

如果把(9-201)式的 a 当作可调节有效长径比的 a_{ef}，则由所报道的 K_T 计算的 a_{ef} 与 $\sqrt{(E_f-E_m)/G_m}$ 值之间存在强烈的线性关系。此外，计算的 a_e 值随体积分数的增加而有规律地降低。

计算所得 a_{ef} 值在 4－250 之间。"束影响"理论认为在复合材料中存在相当大区域的密集纤维束，其厚度(尺寸)随体积分数的增加而增加，随 $(E_f-E_m)/G_m$ 比值的增加而减小。这两种趋势都是合理的，在较高体积分数时，原始纤维束很难分散，另外如果固态的 G_m 较低时，则其熔融态的粘度也较低，流动性较好，有利于在模压过程中使束分散。

总而言之，对已知圆柱形状的分散纤维系统，采用圆柱模型较合适。然而，针对某些范围的纤维长径比，圆柱及椭球两种模型对 E_L 的预测显著高于一些研究者所得到的实测结果。圆柱及椭球模型都是建立在下限法的基础上，所以其理论预测应低于实测值。三点及更高阶相关函数的引入将导致预测值偏高，因此在圆柱和椭球模型中省略相关函数不会产生偏差。显然，在细观力学模型中未考虑的附加结构特征肯定对弹性性能有重要影响。

建立在纤维聚集体即内聚增强单元上的有效长径比概念似乎提供了一个在较宽范围内协调实验结果的工具，然而这将在理论模型中引入一个调节参数，使之简化的半经验模型。将来有希望对使增强效率降低的内聚束纤维的促进条件作出预测。

· p. 459 ·

9.6.2 平面取向

平面取向出现在片状模塑材料及模压薄片材料中，在后者中纤维被限制在平面内呈最小离面倾斜的状态。平面取向是三维取向分布的一个特例，其中所有元素均限制在 1－2 面内而相当于 3 轴的夹角为$\frac{\pi}{2}$，1 轴取为平面内参考平行轴，纤维与该轴的夹角为 ϕ。

对于对称分布$[n(\phi)=n(-\phi)]$，设定表 9-11 的轴取向参数为 $f_a=-\frac{1}{2}$，$F_a=1$，即可求得平面取向平均值，两个保留参数 f_p 及 F_p 足以表征平面取向分布的影响，具有对称平面取向分布的系统一般是正交各向异性的，故需要 9 个独立材料常数来表征弹性性能。随机面内取向分布($f_p=F_p=0$)的特例，即"准各向同性"系统，是 3 轴(或穿过厚度)横观各向同性的，此时仅需 5 个独立参数来表征弹性性能。

各种平面的平均化方法可以从表 9-12 给出的平面平均公式得到。由 M_{ij}取代表 9-12 中的 A_{ij}可得到分散平均值；用 S_{ij}取代 $A_{ij}(i=1,2,3;j=1,2,3)$及用$\frac{1}{4}S_{kk}$取代 $A_{kk}(k=4,5,6)$可得到柔度平均值。大多数研究者通过从平行增强体推导得到的弹性常数矩阵的聚集平均来分析平面系统。这种平均化方法可按如下步骤得到：用$\langle C_{ij}\rangle$代替表 9-12 中的 A_{ij}，并且用前节所述的平行椭球形及圆柱形模型的公式确定的 C_{ij} 来计算等式右边项。这些替换总结于表 9-15 中。五个$\langle P\rangle_0$ 量相当于随机面内分布的横观各向同性(准各向同性)的情况。$\langle C_{33}\rangle$项与垂直于厚度的模量有关，与平面内取向状态无关，并且也与 $a_s>10$

的椭球长径比和 $a_c > \left(\frac{3}{2}\right) a_c^*$ 的圆柱长径比无关。采用圆柱模型预测时，当 $a_c > \left(\frac{3}{2}\right) a_c^*$ 时，弹性常数 $\langle C_{13}\rangle$ 及 $\langle C_{22}\rangle$ 与长径比无关。对椭球模型，ν_{LT}^* 对长径比有微弱的依赖，$\langle G_{13}\rangle$ 及 $\langle G_{23}\rangle$ 是与 $a_c > 20$ 时的长径比无关的，而圆柱增强体模型预测 G_{LT}^* 对长径比有依赖。在这两种模型中，$\langle C_{11}\rangle$，$\langle C_{22}\rangle$ 及 $\langle G_{12}\rangle$ 都通过 E_L^* 而强烈地依赖于长径比。如平行增强体的情况一样，当长径比大于极限长径比时，椭球模型和圆柱模型的预测相差不到 10%。

• p. 460 •

由于缺乏同时对理论计算及纤维取向实测结果的报道，妨碍了模型预测与实验值的比较。对于定性检验，许多研究者假设一个随机平面分布。这种方法有可能引起误解，因为 $f_p = 0.3$ 能给出一个随机分布的定性概貌（McGee 及 McCullough，1992）。甚至那些作过取向定量测定的研究者也倾向于将弹性常数预测的取向平均化方法局限于杨氏模量上。

表 9-15　平面取向分布系统弹性常数的聚集平均

$$f_p = 2\langle\cos^2\phi\rangle - 1$$

$$F_p = 2\langle\cos^2 2\phi\rangle - 1$$

$$\langle C_{11}\rangle = \langle k\rangle_0 + \langle G_{12}\rangle_0 + \frac{1}{2} f_p[E_L^* - k^*(1-4\nu_{LT}^*)^2 - G_{TT}^*] - F_p[\langle G_{12}\rangle_0 - G_{LT}^*]$$

$$\langle C_{22}\rangle = \langle C_{11}\rangle - f_p[E_L^* - k^*(1-4\nu_{LT}^*)^2 - G_{TT}^*]$$

$$\langle C_{33}\rangle = \langle C_{33}\rangle_0$$

$$\langle C_{12}\rangle = \langle k\rangle_0 - \langle G_{12}\rangle_0 - F_p[\langle G_{12}\rangle_0 - G_{LT}^*]$$

$$\langle C_{13}\rangle = \langle C_{13}\rangle_0 + \frac{1}{2} f_p[k^*(1-2\nu_{LT}^*) + G_{TT}^*]$$

$$\langle C_{23}\rangle = \langle C_{13}\rangle_0 - \frac{1}{2} f_p[k^*(1-2\nu_{LT}^*) + G_{TT}^*]$$

$$\langle C_{44}\rangle = \langle C_{23}\rangle = \langle G_{13}\rangle_0 - \frac{1}{2} f_p[G_{LT}^* - G_{TT}^*]$$

$$\langle C_{55}\rangle = \langle C_{13}\rangle = \langle G_{13}\rangle_0 + \frac{1}{2} f_p[G_{LT}^* - G_{TT}^*]$$

$$\langle C_{66}\rangle = \langle C_{12}\rangle - \langle G_{12}\rangle_0 - F_p[\langle G_{12}\rangle_0 - G_{LT}^*]$$

$$4\langle k\rangle_0 = [E_L^* + k^*(1+2\nu_{LT}^*) + G_{TT}^*]$$

$$2\langle G_{12}\rangle_0 = \langle k\rangle_0 - [G_{LT}^* - 2k^*\nu_{LT}^*]$$

$$2\langle C_{13}\rangle_0 = [k^*(1-\nu_{LT}^*) - G_{TT}^*]$$

$$2\langle C_{13}\rangle_0 = G_{LT}^* + G_{TT}^*$$

$$2\langle C_{33}\rangle_0 = k^* + G_{TT}^*$$

Camacho 等（1990）考查了不连续石英（水晶）和 Kevlar29 纤维增强双环戊二烯二腈基酚醛热固性树脂的体系，材料制备类似于纸张加工工艺，能得到分散良好的纤维的毡，这种毡与聚合物放在压模中凝固和固化，得到 3.2mm（0.125in）厚的板材。石英纤维直径为 9μm，长度为 6.4mm，而 Kevlar29 纤维直径为 12μm，长度为 12.7mm。纤维体积分数在 0.06－0.2 间。Camacho 等采用 Konicek（1987）描述的方法测量了板中孤立纤维的取向状态。测量结果表明纤维均匀分布在面内（$f_p = 0$），稍微有点离面倾斜 5°－10°。他们利用 Halpin-Tsai 方程求得了表 9-15 中的 P^*，在假设材料中孔洞分数为 7%－15%的条件下，其理论值与实测值符合较好，其差别一般在 10%－20%的实验误差之内。

分散纤维长径比为 710（石英）和 1060（Kevlar29）时，体系处于“连续纤维范围”，即 $E_L^* = v_f E_f + v_m E_m$，因此在该范围内，圆柱模型与椭球模型是相容的。

Kacir 等（1978b）进行了极有价值的研究，其对非随机纤维取向的实际测定与弹性性能预测的结果是同时报道的。他们用一种特殊的会聚流动的方法得到切短成 3.2mm（0.125in）和 6.35mm（0.25in）长且每米含 10μm 直径纤维 400 根的纤维束的各种取向。

纤维取向是依靠对着色示踪纤维计数和对涂尼龙的钢丝示踪纤维的 X 射线照片计数而确定的，各种取向大致在平面内，具有最小的离面倾斜。报道的取向数据是从每隔 5°平行纤维的累计百分数得到的，利用这些数据可计算出确定 f_p 及 F_p 所需的 $\langle\cos^2\phi\rangle$ 及 $\langle\cos^4\phi\rangle$ 值。计算结果列于表 9-16 中。

• p. 461 •

表 9-16　平面取向各种状态圆柱及椭球区有效长径比的比较

取向参数				长径比			杨氏模量 $\langle E_{11}\rangle$ in GPa		
					有效				
$\langle\cos^2\phi\rangle$	$\langle\cos^4\phi\rangle$	$\langle\cos^4\phi\rangle_0$	f_p	纤维	圆柱	椭球	圆柱[a]	椭球	测量值[b]
0.53	0.42	0.42	0.10	635	136	45	21.0	21.0	20.6
0.71	0.60	0.58	0.42	317	53	30	24.6	23.3	23.6
0.90	0.86	0.82	0.80	635	136	45	32.5	30.5	32.5
0.94	0.90	0.89	0.88	317	53	30	30.7	30.6	30.6

[a] Carman and Reifsnider(1992)；[b] Kacir et al. (1978b)，如 Carman 及 Reifsnider(1992)所报道的。

$\langle\cos^4\phi\rangle_0$ 相应于取向分布 $n(\phi)\propto\cos^k\phi$ 时由(9-175a)所计算的值。实测 $\langle\cos^4\phi\rangle$ 与计算 $\langle\cos^4\phi\rangle$ 之间的良好符合表明只需要一个独立的取向因子，即 f_p。而 F_p 可由下式求得：

$$F_p^0=\frac{f_p(2f_p-1)}{2-f_p}$$

如前节所讨论的一样，Kacir 等(1978a)也提出用作为内聚增强单元的纤维束的有效长径比来取代纤维长径比。使用有效长径比，Carman 及 Reifnsider(1992)用圆柱模型预测 $\langle E_{11}\rangle$ 与实验结果符合较好。但是将纤维束当作圆柱形并无充分的理由。Kacir 等人(1978b)的研究结果表明，采用椭球形有效长径比也能与实测值符合得较好。表 9-16 列出了由有效圆柱长径比和有效椭球长径比预测的结果。

片状模塑料是具有平面取向的普通不连续纤维复合材料，其制备方法是，将每束含有 400 根玻璃纤维的纤维束切成 25～30mm 长，并放在运动带上用不饱和聚脂树脂浸渗。随后将其置入压模中压制，使热固性树脂固化。尽管片状模塑料工艺有利于产生随机平面取向状态，但是传送带的运动及模腔内的流动会导致一些离面取向。

低纤维含量 SMC-25 材料(重量分数＝0.25，v_f＝0.2)的显微观察表明，束结构形态仍被保留着，束的长径比约为 200，因此可当作连续纤维材料。McCullough 等人(1983)采用结构平均化方法对 $\langle E_{11}\rangle$ 及 $\langle E_{22}\rangle$ 进行了预测，发现当取向因子 $f_p\approx0.2$ 及 $a_e\to\infty$ 时，预测值与实测值符合良好。

对于较高纤维含量的 SMC-65(重量分数＝0.65，v_f＝0.5)，粗纱的紧密堆集和重叠会产生局部纤维的晶粒状结构。在一个给定平面内，这些晶粒微区具有比原始束丝小的长宽比。这些微区由长度大于微区长度的普通纤维连接着。

McCullough 等人(1983)发现，f_p＝0.3 及 $a_e\approx2$ 可使 $\langle E_{11}\rangle$ 和 $\langle E_{22}\rangle$ 的预测值与实验值相一致，因而提出当面内的微区紧密排列时 $a_e\doteq2$。

• p. 462 •

总之，实验结果表明，对大纤维长径比的系统，弹性常数矩阵 C 的取向平均化包含了平面取向分布的基本特征。取向因子 f_p 及 F_p 与实测值的比较表明 F_p 取决于 f_p，故只需一个独立的取向因子就可描述平面取向状态。为证实这个简化，也需要进行其它取向分布的比较。

除了隔离纤维系统以外，基于纤维长径比对 $\langle E_{11}\rangle$ 的预测高于实测值。由于椭球及圆

柱两种模型的基础是下限法，$\langle E_{11}\rangle$的预测应小于实测值。如平行系统的情况一样，可采用有效长径比的概念来协调模型预测及实验结果。从紧密堆积纤维束作为承担载荷及变形的基本聚集单元的角度来看，较小的有效长径比是合理的。现在没有合适的预测有效长径比的模型，所以，可借助有效长径比作为可调节参数。如前节所述，采用有效长径比的概念，可将理论模型简化成一个半经验模型。

9.6.3 三维取向

材料截面厚度远大于纤维长度时易出现三维取向状态。此时无尺寸约束来限制纤维在一个平面上。这种类型的复合材料通常是由树脂与纤维的注射工艺生产的。在该工艺中，聚合物与切短纤维的混合物通过一道闸门及通道而被强迫注入近零件形状的模子型腔内。型腔内变化的流动场导致纤维成复杂三维取向状态。通过受限制区域的会聚流动能提高纤维的平行度，而从限制区出来的发散流动又倾向于促进无规取向。对复杂形状的模子，取向状态与模内的位置有关。甚至简单的矩形棒状模也能呈现出空间取向。靠近型腔表面的纤维倾向于平行流动方向，而靠近中截面的纤维接近无规取向。近平行纤维的"表层"的厚度取决于流动速率和模子表面的温度。对复杂形状模子型腔所造成的局部纤维取向状态的预测，仍是短纤维复合材料先进技术发展的关键。

由注入过程中的研磨作用会使纤维分散，所以聚集平均法不适用于该种材料。注射及转移模压工艺要求比 SMC 材料更短的纤维以及更低的体积分数。此外强迫材料进入模子型腔的机械作用会引起大量的纤维碎断，产生很宽范围的长径比及端部形状。

• p. 463 •

这些复杂和变化的结构特征意味着对该种材料细观力学模型发展及实验表征的双重挑战。甚至在与取向无关状态的理想情况下，也需要四个取向参数(f_a，F_a，f_p，F_p)来描述三维取向状态。由于纤维破碎化的结果，至少需要两个长径比参数来描述平均及"展开"长径比分布。这些结构表征参数很难处理，以及难以用不足的实验数据来验证三维取向不连续纤维系统的细观力学模型。带有 4 到 6 个可调节参数的半经验公式可望能成功预测三维取向系统的弹性性能。另一方面，这样的半经验公式可能是联系工艺条件与短纤维复合材料的仅有的方法，而细观力学模型则为确定关键结构参数和预测关系式的合适形式提供了合理的基础。

在本节的剩余部分中，将引入简化条件以方便确定重要结构特征以及为简化数据以建立工艺-性能关系提供理论框架。讨论将针对代表性体积元而进行，该体积元应足够大到能反映出材料局部均匀弹性特征，但又应小到其中的取向状态可认为是不变的。Bozarth 曾用此方法对注射模压棒的"表-芯"性能进行模型化，上述的结构参数用来描述表层和芯部的弹性性能，其计算的结果可作为基本数据。再利用传统层合板理论来计算棒材的总体性能，结果发现纵向杨氏模量以及纵向和横向热膨胀系数的理论预测与实验结果有良好的符合。

• p. 464 •

在空间独立纤维取向的限制下，代表性体积元内的总体三维取向分布可由表 9-12 总结的公式来描述，各种平均化方法可来自于这些公式。分数平均可由用M_{ij}替换全部A_{ij}而得到；用$\left(\frac{1}{4}\right)S_{kk}$来取代$A_{ij}$($i=1,2,3$；$j=1,2,3$)、$S_{ij}$及$A_{kk}$($k=4,5,6$)可得到柔度平均，右

侧的 S_{ij} 是由所选择的细观力学模型(如椭球或圆柱模型)的预测而得到;用 $\langle C_{ij}\rangle$ 取代 $\langle A_{ij}\rangle$ 并且规定右侧项为 C_{ij} 可求得聚集平均,其中 C_{ij} 是由所选的一个平行增强体细观力学模型而确定的。以后将会看到,各种平均法将得到有相当差异的结果。

总之,需要四个取向参数(f_a,F_a,f_p,F_p)来定义对称分布的取向状态。为方便起见,假设纤维取向由 $\cos^{kx}(x=\theta,\phi)$ 的函数形式来描述是很有效的,此时只有两个独立的参数(f_a,f_p),而 F_a 及 F_p 可通过 9.5.3.1 小节给出的公式由 f_a 及 f_b 计算得到。

沿轴取向是三维取向的一个特例,即 $f_p=F_p=0$,此时取向分布对 3 轴是随机的。这种状态在类似棒材挤压过程中会碰到。表 9-17 列出了沿轴取向时的简化公式,这种特殊的取向分布相当于 3 轴是横观各向同性的,故只需要 5 个独立弹性常数来表征弹性性能。当 $f_a=1$ 时,表中的公式就回复到了 9.6.1 节分析的平行取向情况。

K_0 和 G_0 是三维随机分布($f_a=f_p=F_a=F_p=0$)的各向同性材料的体积模量和剪切模量。由于各向同性材料可由两个独立的常数表征,所以在各向同性三维随机分布的情况下,杨氏模量和泊松比由下式给出:

$$\frac{1}{E_0}=\frac{1}{3K_0}+\frac{1}{9K_0} \tag{9-202a}$$

$$\nu_0=\frac{3K_0-2G_0}{6K_0+2G_0} \tag{9-202b}$$

随机三维取向分布的弹性性能强烈地取决于长径比,这反映在 K_0、G_0(或 E_0、ν_0)对 E_L^* 的依赖上。

表 9-17 沿轴分布弹性常数的聚集平均

$$f_a=\frac{1}{2}[3\langle\cos^2\theta\rangle-1]$$

$$F_a=\frac{1}{8}[15\langle\cos^4\theta\rangle-7]$$

$$F_a^c=\frac{f_a[10f_a-7]}{5-2f_a}$$

$$\langle C_{11}\rangle=\langle C_{22}\rangle=K_0+\frac{4}{3}G_0-\frac{2}{3}f_a[\langle k\rangle_0+\langle G_{12}\rangle_0-k^*-G_{TT}^*]+\frac{3}{4}\Delta G_0F_a$$

$$\langle C_{33}\rangle=K_0+\frac{4}{3}G_0+\frac{2}{3}f_a[E_L^*-k^*(1-4\nu_{LT}^{*2})-G_{TT}^*]+2\Delta G_0F_a$$

$$\langle C_{12}\rangle=K_0-\frac{2}{3}G_0-\frac{2}{3}f_a[\langle k\rangle_0-\langle G_{12}\rangle_0-k^*+G_{TT}^*]+\frac{1}{4}\Delta G_0F_a$$

$$\langle C_{13}\rangle=\langle C_{23}\rangle=K_0-\frac{2}{3}G_0-\frac{1}{3}f_a[k^*(1-2\nu_{LT}^*)-G_{TT}^*]-\Delta G_0F_a$$

$$\langle C_{44}\rangle=\langle C_{55}\rangle=\langle G_{13}\rangle=G_0+\frac{1}{2}f_a[G_{LT}^*-G_{TT}^*]-\Delta G_0F_a$$

$$\langle C_{66}\rangle=\frac{1}{2}[\langle C_{11}\rangle-\langle C_{12}\rangle]=\langle G_{12}\rangle=G_0-\frac{2}{3}f_a[\langle G_{12}\rangle_0-G_{TT}^*]+\frac{1}{4}\Delta G_0F_a$$

$$4\langle k^*\rangle_0=E_L^*+k^*(1+2\nu_{LT}^*)^2+G_{TT}^*$$

$$2\langle G_{12}\rangle_0=\langle k\rangle_0-[G_{TT}^*-2k^*\nu_{LT}^*]$$

$$3\Delta G_0=3G_0-G_{LT}^*-2G_{TT}^*$$

$$15G_0=E_L^*+k^*(1-2\nu_{LT}^*)^2+6(G_{LT}^*+G_{TT}^*)$$

$$9K_0=E_L^*+4k^*(1+\nu_{LT}^*)^2$$

典型的玻璃纤维/聚合物系统中 E_0 和 G_0 与长径比的关系示于图 9-15 及图 9-16 中,其中的分析是建立在椭球模型基础上的。图 9-15 及 9-16 中所示的弹性与长径比的关系可由(9-199)式折算成圆柱长径比。而(9-199)式是联系椭球及圆柱两种长径比的定标公式。

• p. 465 •

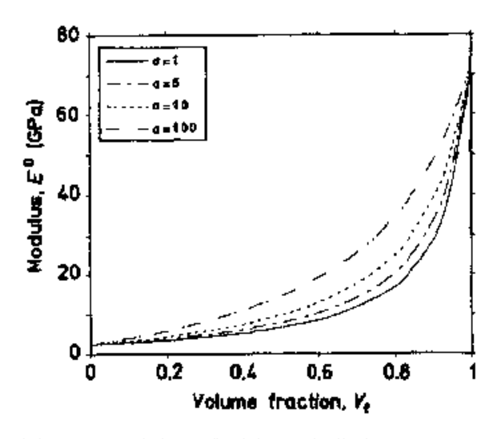


图 9-15　纤维二维随机取向分布的聚碳酸酯/玻璃复合材料的纤维体积分数及长径比对弹性模量的影响

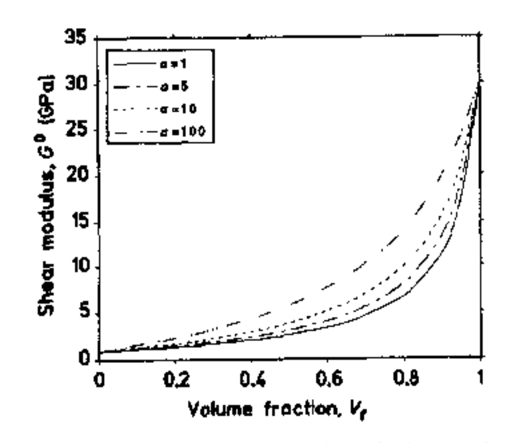


图 9-16　纤维三维随机取向分布的聚碳酸酯/玻璃复合材料的纤维体积分数及长径比对剪切模量的影响

由图中的曲线可以看出，模量随长径比的变化在 $1 \leqslant a \leqslant 10$ 范围内是最大的，并且当 $a>10$ 时而减小，而 $a>100$ 时模量的变化趋于 0。在所有情况下，当 $a>100$ 时，模量基本上等于连续纤维系统相应的模量。

当处于偏三维取向分布时，$f_a \neq 0$，$f_p \neq 0$，要预测性能必须有 f_a 和 f_p 的具体值，但总体趋势可由表 9-11 中的公式推导出。

表 9-11 中的 $\langle A_{33} \rangle$ 与 f_p 无关，但强烈地依赖于 f_a，因为杨氏模量 $\langle E_{33}^* \rangle$ 是由该项支配，在 1—2 面内纤维取向的变化对 $\langle E_{33}^* \rangle$ 的影响很小。

表 9-10 中的 $\langle A_{11} \rangle$ 当 $f_a=-\frac{1}{2}$ 及 $f_p=1$ 时取最大值，它相当于平行增强体的 E_L^*，因为这一项支配了弹性性能，$\langle E_{11} \rangle$ 随 f_a 的增加及 f_p 的减小而均匀地减小，$\langle E_{11}^* \rangle$ 的最小值 $(f_p=0, f_a=1)$ 相当于平行增强体的 E_T^*。

$\langle A_{22} \rangle$ 的最大值出现在 $f_p=0$，$f_a=-\frac{1}{2}$ 时，这相当于随机平面分布的 $\langle E_{22} \rangle$ 值。$\langle E_{22} \rangle$ 随 f_a 及 f_p 的增加而减小，等到 $f_a=1$ 时，$\langle E_{22} \rangle$ 达到最小值，这相当于平行系统的 E_T^*。

剪切项在取向的中间状态达到最大值。与 $\langle G_{12} \rangle$ 相关的 $\langle A_{66} \rangle$ 在 $f_a=-\frac{1}{2}$ 且 $\left|\frac{dF_2^c}{df_p}\right|_{f_p=f_p^*}=0$ 时达到最大值，对于所假设的分布 $(n(\phi)=A\cos^k\phi)$，此条件发生于 $f_p^*=2-\sqrt{3}=0.27$ 时。$\langle G_{12} \rangle$ 从最大值 $(f_a=-\frac{1}{2}, f_p=0.27)$ 减小到平行取向情况 $(f_a=1, f_p=0)$ 的 G_{LT}^*。

与 $\langle G_{13} \rangle$ 有关的 $\langle A_{55} \rangle$ 在 $f_p=1$ 且 $\left|\frac{dF_a}{df_a}\right|_{f_a=f_a^*}=0$ 时达到最大值，对于假设的 $\cos^{k\theta}\theta$ 分布形式，上边导数的条件相当于 $f_a^*=\frac{1}{2}(5-3\sqrt{2})=0.38$ 处；$\langle G_{13} \rangle$ 从其最大值 $(f_a=0.38, f_p=1)$ 减小到平面随机分布情况 $(f_a=-\frac{1}{2}, f_p=0)$ 的值。

与 $\langle G_{23} \rangle$ 相关的剪切项 $\langle A_{44} \rangle$ 在 $f_p=0$ 且 $\left|\frac{dF_a}{df_a}\right|_{f_a=f_a^*}=\frac{\gamma-\mu}{3\Delta G_0}$ 时达到最大值，可见最大

值的位置与材料有关，对于典型的玻璃/聚合物体系，$\langle A_{44}\rangle$的最大值发生在 $f_s^*=0.4-0.6$ 的范围内。剪切模量 G_{23}从最大值 $G_{12}(f_s=f_s^*,f_p=0)$处减小到平面平行情况下($f=-\frac{1}{2},f_p=1$)的值。

· p. 466 ·

表 9-18　三维取向状态中最大值及最小值时相应取向参数

一般张量	聚集模型	最大值		最小值	
		f_s	f_p	f_s	f_p
$\langle A_{11}\rangle$	$\langle C_{11}\rangle$	−1/2	1	1	0
$\langle A_{22}\rangle$	$\langle C_{22}\rangle$	−1/2	0	1	0
$\langle A_{33}\rangle$	$\langle C_{33}\rangle$	1	0	−1/2	1
$\langle A_{12}\rangle$	$\langle C_{12}\rangle$	−1/2	0.27	1	0
$\langle A_{13}\rangle$	$\langle C_{13}\rangle$	0.38	1	−1/2	0
$\langle A_{23}\rangle$	$\langle C_{23}\rangle$	0.4−0.6	0	−1/2	1
$\langle A_{44}\rangle$	$\langle G_{23}\rangle$	0.4−0.6	0	−1/2	1
$\langle A_{55}\rangle$	$\langle G_{13}\rangle$	0.38	1	−1/2	0
$\langle A_{66}\rangle$	$\langle G_{12}\rangle$	−1/2	0.27	1	0

非对角线元素$\langle A_{12}\rangle$，$\langle A_{13}\rangle$，$\langle A_{23}\rangle$遵循与剪切项相同的趋势。广义张量$\langle \boldsymbol{A}\rangle$及聚集平均弹性常数$\langle \boldsymbol{C}\rangle$的最大和最小值位置总结于表 9-18 中。这些结果表明，可以牺牲一些杨氏模量、提高一些剪切模量而达到综合弹性性能较高的最佳取向状态。目前尚不能通过实验手段使纤维取向达到上述最佳状态。聚集平均化的分析不能用于纤维高度分散的系统，在这种情形下，分散平均法可以提供更精确的弹性性能预测。对于下限法模型，分散平均的弹性常数可由下式计算：

$$\boldsymbol{C}^*_{\text{lb,d}}\boldsymbol{C}_{\text{m}} + v_{\text{f}}(v_{\text{f}}\boldsymbol{H}_{\text{f}} + v_{\text{m}}\langle \boldsymbol{M}_{\text{f}}\rangle^{-1})^{-1} \tag{9-203}$$

式中，$\langle M_{\text{f}}\rangle_{ij}$是用 M_{ij}取代表 9-11 中的 A_{ij}而求得的，而 M_{ij}则是由形状张量 E_{m}^0 和组元弹性常数得到的，即

$$\boldsymbol{M} = (\boldsymbol{H}_{\text{f}} - \boldsymbol{E}_{\text{m}}^0)^{-1} \tag{9-204}$$

$$\boldsymbol{H}_{\text{f}} = (\boldsymbol{C}_{\text{f}} - \boldsymbol{C}_{\text{m}})^{-1} \tag{9-205}$$

应用上述近似关系式可得到横观各向同性张量 $\boldsymbol{M}$ 组元的下列表达式：

$$k_{\text{m}}(a) = \frac{1}{2}[M_{11}(a) + M_{12}(a)] = k_{\text{m}}(\infty)\left[1 - \frac{(\Delta E/G_{\text{m}})(1-x_0)h_2^2}{1+(\Delta E/G_{\text{m}})H_{\text{D}}}\right] \tag{9-206a}$$

$$k_{\text{m}}(\infty) = \frac{\Delta k}{1-(1-x_0)(\Delta k/G_{\text{m}})}$$

$$M_{13}(a) = M_{13}(\infty)\left[1 - \frac{(\Delta E/G_{\text{m}})(2\nu_{\text{f}}H_{\text{D}} - x_0h_4)}{2\nu_{\text{f}}[1+(\Delta E/G_{\text{m}})H_{\text{D}}}\right] \tag{9-206b}$$

$$M_{13}(\infty) = \frac{\Delta C_{13}}{[1+(1-x_0)(\Delta k/G_{\text{m}})]}$$

$$M_{33}(a) = M_{33}(\infty)\left[1 - \frac{(\Delta E/G_{\text{m}})H_{\text{D}}}{1+(\Delta E/G_{\text{m}})H_{\text{D}}}\right] \tag{9-206c}$$

$$M_{33}(\infty) = \frac{\Delta C_{33} + (\Delta E/G_{\text{m}})(1-x_0)\Delta k}{1+(1-x_0)(\Delta k/G_{\text{m}})}$$

$$\begin{aligned} M_{66}(a) &= \frac{1}{2}[M_{11}(a) - M_{12}(a)] \\ &= M_{66}(\infty)\left\{1 + \frac{M_{66}(\infty)}{2G_{\text{m}} - M_{66}(\infty)[(2-x_0)h_2 - x_0h_4]}\right\} \end{aligned} \tag{9-206d}$$

$$M_{66}(\infty) = \frac{2G_{\text{m}}\Delta G}{2G_{\text{m}} + (2-x_0)\Delta G}$$

$$M_{55}(a) = M_{44}(a) = M_{44}(\infty)\left[1 + \frac{M_{44}(\infty)}{2G_m - M_{44}(\infty)(4x_0h - h_2)}\right] \quad (9\text{-}206\text{e})$$

$$M_{44}(\infty) = \frac{2G_m\Delta G}{G_f + G_m}$$

式中

$$\Delta P = P_f - P_m$$

$$x_0 = \frac{1}{2(1-\nu_m)}$$

$$H_D = (1 - x_0)h_1h_2 + x_0h_4$$

· p. 467 ·

对沿轴取向状态，采用分散平均和聚集平均预测的杨氏模量和剪切模量分别示于图 9-17 及 9-18 中，研究所用的材料为玻璃/聚碳酸脂，其中玻璃纤维的体积分数为 0.1，椭球长径比为 100，即相当于连续纤维。用它来调节两种平均化之间的差异，这种差异随着长径比的减小而减小，当 $a=1$ 时，两者得到相同的结果。

由图 9-17(a)及 9-17(b)可见，分散平均的杨氏模量始终高于聚集平均值。轴向杨氏模量的最大差异发生在随机平面取向($f_a=\frac{1}{2}$，$f_p=0$)时，这个差异随平行度的增加而减小，并且当处于平行取向时($f_a=1$，$f_p=0$)差异消失。分散及聚集平均的面内杨氏模量 $E_T(=E_2)$对于平面随机取向($f_a=\frac{1}{2}$，$f_p=0$)及平行取向($f_a=1$，$f_p=0$)是相同的。然而在

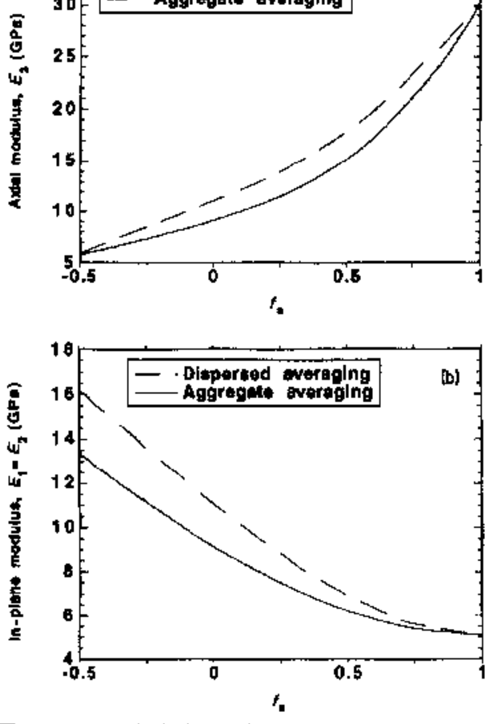


图 9-17　聚碳酸酯/玻璃系统采用聚集和分散模型预测的(a)轴向模量(E_3)和(b)面内模量($E_1=E_2$)；$f_p=0.0$，$v_f=0.4$，长径比=100

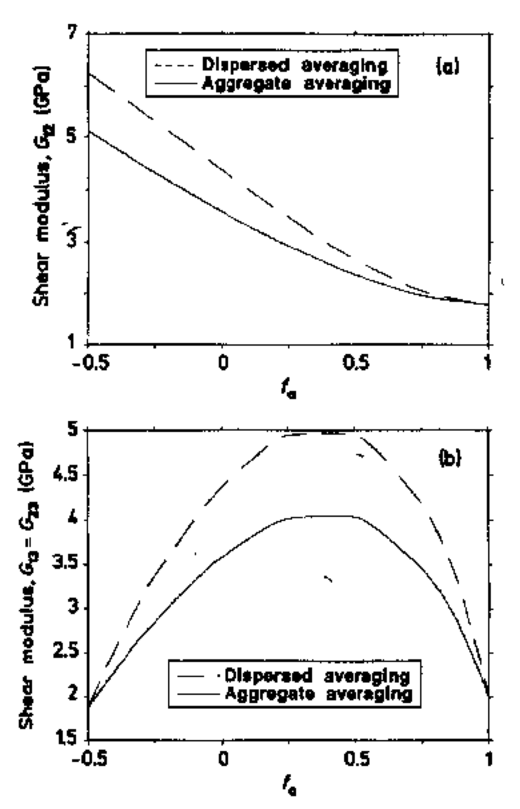


图 9-18　聚集及分散聚碳酸酯剪切模量的预测(a)G_{12}和(b)$G_{13}=G_{23}$；$f_p=0.0$，$v_f=0.4$，长径比=100

非轴向取向时，分散平均模量显著大于聚集平均模量。对于随机三维取向状态($f_R=f_p=0$)，分散平均的杨氏模量比聚集平均杨氏模量约高25%。

• p. 468 •

有关剪切模量的分散及聚集两种平均化的比较如图9-18所示，类似于面内杨氏模量的趋势，横向模量G_{TT}的最大差异发生在随机平面取向($f_a=-\frac{1}{2}$，$f_p=0$)时，此差异随轴取向增加而减小，并且到平行取向时($f_a=1$，$f_p=0$)差异为0。分散及聚集平均轴向剪切模量G_{LT}对于平面随机状态($f_a=-\frac{1}{2}$，$f_p=0$)及轴向平行状态($f_a=1$，$f_p=0$)是相同的。如前文讨论所预料的，最大差异发生在$f_a\approx4$时的最大值处，此时分散平均值约高于聚集平均值50%。

上述的比较表明，分散结构的增强效率远高于聚集结构。事实上，如果在聚集平均时采用纤维束有效长径比，而在分散平均时采用纤维长径比，则分散结构及聚集结构性能之间的差异将进一步加大。

9.6.4 小结

引入简化假设可直接估计各种结构特征对不连续纤维系统弹性性能的影响。所分析的结构特征包括由定标取向参数(f_a，F_a，f_p，F_p)所定义的取向状态、长径比、形状(与椭球形及圆柱形增强体有关)以及分散和聚集结构。

对分散平均与聚集平均值的比较表明，分散结构的增强效果显著大于聚集结构。如果在聚集平均时采用纤维束有效长径比概念而在分散平均时采用纤维长径比概念，则分散与聚集结构之间的差异会进一步增加。

Carman 及 Reifsnider(1992)的圆柱形模型似乎适用于描述已知圆柱形纤维的分散系统，但是基于纤维长径比概念，圆柱及椭球两种模型预测的E_L值都显著高于一些研究者得到的实验结果。但圆柱和椭球两种模型都是以下限法为基础，因此这些预测值应低于实测值。引入三点及更高阶相关函数后给出的预测将得到较高的值，所以在圆柱及椭球模型中省略它们将不会引起误差。显然，在细观力学模型中未加考虑的附加结构特征在预测弹性性能时一定会起重要作用。

采用作为内聚增强单元的纤维束的有效长径比概念，可在很大范围内协调预测与实测结果之间的关系。目前尚无预测有效长径比的模型，因此可将有效长径比作为一个可调节参数而简化理论模型成为半经验模型。

实验数据说明弹性常数矩阵$\boldsymbol{C}$的取向平均化反映了纤维长径比大的系统取向分布的实质。取向参数f_p及F_p与实测取向分布的比较显示，F_p取决于f_p，故只需一个独立的参数即可描述平面取向状态，如欲证实这一简化还需对其它取向状态进行比较。

• p. 469 •

9.7 总　　结

有效弹性模量预测是研究大量非均质材料如复合材料多晶聚合体、半晶聚合物等的结构—性能定量关系的中心问题。实际如图9-1所示，所有这些材料体系在复合材料的各

种结构层次级别上都会遇到。

本文仅讨论的是最高微结构层次，即由增强体埋入基体相所组成。

有效弹性模量的严格预测需要有对微观结构的完整描述。一般可对编织结构进行严格处理，因为这种结构可用同期函数精确描述出来。然而大多数非均质系统不具有精确确定的微观结构。许多非均质系统微结构的随机特征需要用形状分布及取向分布进行统计描述。

如图 9-2 所示，微结构的主要几何特征可由取向参数及有效长径比定量地表征，其中取向参数表征了增强取向的平均状态，而有效长径比反映了增强体形状对性能的平均影响。有效长径比可以从片状增强体的接近零值提高到球状的 1，以及到连续纤维的无限大。不连续纤维的有效长径比在 1 至∞之间。

分析非均质材料性能的最初步骤是确定易于实验表征的合适的基本参数。很明显，下列信息对于任何描述复合材料弹性性能的模型都是最基本的：

——每个组元的弹性性能；

——每个组元的体积分数浓度。

为了区分差别很大的复合材料（如连续纤维复合材料、颗粒增强复合材料或短纤维增强复合材料）的性能，需要下列附加信息：

——与各种增强体几何形状有关的载荷传递效率的量度；

——纤维取向状态的量度（如取向参数 f）。

• p. 470 •

由于内部微结构具有复杂及多变的特征，应放弃严格的处理方法，而采用能够抓住增强体几何形状及取向状态主要特征的极限法。极限法依靠变分学原理求出性能的上、下限，从而避免了定义微观结构及内应力-应变场明确特征的困难。如果由极限法预测的上、下限间隔得很紧密以致于使间隔中的预测值处在实验误差范围之内，那么由极限法所得结果就可为了解材料性能提供实际指导。Hashin-Strikman 对连续纤维复合材料纵向性能预测的上、下限是相当紧密的，并汇聚于简单混合法则计算的值中。遗憾的是，对于横向性能、剪切模量以及不连续平行纤维复合材料，所预测的上、下限隔得太开而无实用价值。

鉴于复合材料性能实验误差及数据分散性较大，应小心谨慎地根据对性能合理的保守估计来确定复合材料的设计参数。传统的 Reuss 模型(9-65)式过于保守，对设计材料较浪费。Hashin-Strikman 改良下限模型可得出较合理的保守估计，它能保证实验结果与预测值符合较好，或稍高于预测值，因此推荐采用改良下限模型（或等效的双埋入模型或复合圆柱模型）来预测连续纤维复合材料的横向性能和剪切模量。这些结果总结于表 9-5 中。另一方面，也可由总结于表 9-6a 中的 Halpin-Tsai 方程来计算这些性能，在计算时应首先由表 9-6b 总结的公式所规定的基体性能来确定 ξ_p 的合适值。E_T 及 ν_{TT}必须由这些表中给出的辅助公式计算。

颗粒填充系统代表了比连续纤维复合材料更为复杂的层次。颗粒系统内部结构的不连续性导致了内应力-应变场的明显起伏，从而使分析复杂化。然而，颗粒的球状形态又使其不需分析取向方面的结构特征，即这些系统是各向同性的，仅需两个独立的材料常数（如体积模量 K 及剪切模量 G）来表征弹性性能。

改良 Hashin-Strikman 上、下限对 K 和 G 的预测仍然相隔太开而不能预测颗粒系统

的性能。但是，Hashin-Strikman 下限模型及同心球模型可以合适地预测 $0\leqslant v_f\leqslant\frac{1}{3}$范围内的弹性性能，当 $v_f>\frac{1}{3}$时，将得到保守的预测。

对于很广范围的材料以及很宽范围的体积分数的情况，半经验 S-混合法则都能与实测结果符合较好。此混合法则是通过利用改良极限公式的对称性并在下限公式中将连续的组元互换而推导得来的。由此方法得到的关系式总结于表 9-8 中。

• p. 471 •

临界堆积分数 ϕ_c 的概念是用来表征相连续性(或"接触度")转折的状态。当任一个组元的体积分数大于这个临界堆积分数时，该组元即为连续相。在第二组元为"0"接触的条件下，材料的性能可由极限法模型来描述，其中第一组元(主组元)作为连续相。对体积分数适中的材料，其性能处在分别以两个组元作为连续相而求得的极限性能之间。设 $\phi_c=\frac{2}{3}$(相当于"随机"密堆)似乎是合适的选择。

不连续纤维复合材料比前两种材料体系更为复杂。制造不连续纤维复合材料的工艺过程常会引起纤维碎断，导致很宽范围分布的长度及形状。这影响了纤维承担由基体传递过来的载荷的能力。变化的流动场会使短纤维产生复杂的取向状态。此外，不连续纤维复合材料还会产生两种明显的结构特征：即分散结构及聚集结构。

已提出了能区分不连续纤维复合材料分散及聚集微结构的公式，分散微结构是由一个结构函数来定义。分析表明，对球形增强体以及增强体完全平行的情况，分散平均与聚集平均是等效的。这些结果预示着分散微结构比聚集微结构具有更高的性能，因为分散系统的增强效果较高。多数研究集中在聚集结构的取向平均化方面。聚集平均法适用于呈现微区微结构的片状模塑料(SMC)；而分散平均法更适合于挤压、转移模塑及注射成型复合材料中。

分析不连续纤维复合材料的一个关键问题是确定合适的统计参数来表征复合材料的微观结构特征。分析表明由取向分布及长径比分布表征微结构特征较为合适。取向状态的定标参数(f_s，F_s、f_p，F_p)涉及到 θ 及 ϕ 角的余弦的二次方及四次方值，或 2θ 及 2ϕ 角余弦的一次方及二次方值。长径比分布参数涉及椭球形的$\langle\frac{1}{a^2}\rangle$及圆柱形的$\langle\frac{1}{a}\rangle$。为得到合理近似，长径比平均可通过用$\langle\frac{1}{a^2}\rangle^{-\frac{1}{2}}$或$\langle\frac{1}{a^2}\rangle^{-1}$取代变量 a 而获得。

不连续增强体的形状也会影响到性能。在相同长径比条件下，椭球形增强体预测值高于圆柱形的预测值，所以椭球形增强体的增强效果要高于圆柱形增强体。两种增强体形状及几何尺寸的区别随长径比增大而减小。

• p. 472 •

Carman 及 Reifsnider(1992)的圆柱模型似乎更适合于已知圆柱形的分散纤维系统的预测。然而，采用纤维长径比概念时，圆柱模型及椭球模型两者对纵向杨氏模量的预测都显著大于一些研究者所获得的实验结果。圆柱及椭球两种模型都是建立在下限法基础上的，其预测值本应低于实测值。显然，在此两模型中未加考虑的额外结构特征对弹性性能有重要影响。

采用相当于内聚增强单元的纤维束长径比的概念，可以调节预测值，使其与实验结果

符合较佳，但目前尚无预测束长径比的模型。

最后，不连续纤维复合材料有效弹性性能的一般模型可以简化到某些特殊情况：纤维平行取向、具有合适取向及长径比的平面取向分布及三维取向分布。

引入一些简化假设后，可直接评估各种结构特征对不连续纤维复合材料性能的影响。

已取得的各种模型可以推广到部分晶态纤维或基体的系统中，只要设定了各种晶体形态的增强体在“非晶态”基体中的作用后便可预测系统的性能。

9.8 参考文献

Aboudi, J (1983), *Int. J. Solids Struct. 19*, 693.
Adams, D. F., Doner, D. R. (1967a), *J. Compos. Mater. 1*, 4.
Adams, D. F., Doner, D. R. (1967b), *J. Compos. Mater. 1*, 52.
Adams, D. F., Tsai, S. W. (1969), *J. Compos. Mater. 3*, 68.
Adams, D. F., Doner, D. R., Thomas, R. L. (May 1967), Mechanical Behavior of Fiber-Reinforced Composte Materials, *Air Force Technical Report AFML-TR-67-96*.
Ashton, J. W., Halpin, J. C., Petit, P. H. (1969), *Primer on Composite Materials: Analysis*. Lancaster, PA: Technomic.
Berthelot, J. M. (1982), *Fibre Sci. Technol. 17*, 25.
Berthelot, J. M., Cupice, A., Maufras, J. M. (1978), *Fibre Sci. Technol. 11*, 367.
Blumentritt, B. F., Vu, B. T., Cooper, S. L. (1974), *Polym. Eng. Sci. 14*, 633.
Blumentritt, B. F., Vu, B. T., Cooper, S. L. (1975), *Polym. Eng. Sci. 15*, 482.
Bozarth, J. M., Gillespie, J. W., Jr., McCullough, R. L. (1987), *Polym. Compos. 8*, 74.
Budiansky, B. J. (1965), *J. Mech. Phys. Solids 13*, 223.
Camacho, C. W., Tucker III, C. L., Yalvaç, S., McGee, R. L. (1990), *Polym. Compos. 11*, 229.
Carman, G. P., Reifsnider, K. L. (1992), *Compos. Sci. Technol. 43*, 137.
Chou, T-W. (1992), in: *Microstructural Design of Fiber Composites:* Cahn, R. W., Davis, E. A., Ward, T. M. (Eds.). Cambridge: Cambridge University Press.
Chou, T-W., Ko, F. K. (1989), *Textile Structural Composites*, Composite Materials Series, Vol. 3. Amsterdam: Elsevier.
Chou, T-W., Nomura, S., Taya, M. (1980), *J. Compos. Mater. 14*, 178.
Christensen, R. M. (1979), *Mechanics of Composite Materials:* New York: Wiley.
Christensen, R. M., Lo, K. H. (1979), *J. Mech. Phys. Solids 27*, 315.
Cox, H. L. (1952), *Br. J. Appl. Phys. 3*, 72.
Eduljee, R. F. (1991), Ph.D. Thesis, University of Delaware, Newark, Delaware.
Eduljee, R. F., McCullough, R. L. (1992), in: *Computer Aided Design in Composite Materials Technology III*, Proc. 3rd Int. Conf. on Computer Aided Design in Composite Material Technology (CADCOMP 92). University of Delaware, Newark, Delaware, pp. 571–579.
Eduljee, R. F., McCullough, R. L., Gillespie, J. W., Jr. (1992a), *Polym. Eng. Sci.*, in press.
Eduljee, R. F., McCullough, R. L., Gillespie, J. W., Jr. (1992b), *Compos. Sci. Technol.*, in press.
Eshelby, J. D. (1957), *Proc. R. Soc. London A 241*, 376.
Eshelby, J. D. (1961), in: *Progress in Soil Mechanics*, Vol. 2: Sheddon, N., Hill, R. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. III.
Foye, R. L. (1966a), *10th National Symp. and Exhibit., San Diego, SAMPE 10*, G-31.
Foye, R. L. (1966b), *Quarterly Progress Reports Nos. 1, 2, AFML Cont. No. AF33/615-5150.*
Foye, R. L. (1972), *J. Compos. Mater. 6*, 193.
Goldstein, H. (1957), *Classical Mechanics*. Reading, MA: Addison-Wesley.
Halpin, J. C., Kardos, J. L. (1976), *Polym. Eng. Sci. 16*, 344.
Halpin, J. C., Pagano, N. J. (1969), *J. Compos. Mater. 3*, 720.
Halpin, J. C., Tsai, S. W. (June 1969), *Air Force Technical Report AFML-TR-67-423.*
Hashin, Z. (1962), *J. Appl. Mech. 29*, 143.
Hashin, Z. (1965), *J. Mech. Phys. Solids 13*, 119.
Hashin, Z. (1983), *J. Appl. Mech. 50*, 481.
Hashin, Z., Rosen, B. W. (1964), *J. Appl. Mech., Trans. ASME 31*, 233.
Hashin, Z., Shtrikman, S. (1962a), *J. Mech. Phys. Solids 10*, 335.
Hashin, Z., Shtrikman, S. (1962b), *J. Mech. Phys. Solids 10*, 343.
Hashin, Z., Shtrikman, S. (1963), *J. Mech. Phys. Solids 11*, 127.
Hermans, J. J (1967), *Proc. K. Ned. Akad. Wet. B 70(1)*, 1.
Hermans, J. J., Hermans, P. H., Vermaas, D., Weidinger, A. (1946), *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 65*, 427.
Hershey, A. V. (1954), *J. Appl. Mech. 21*, 236.
Hill, R. J. (1963), *J. Mech. Phys. Solids 11*, 357.
Hill, R. J. (1964), *J. Mech. Phys. Solids 12*, 199
Hill, R. J. (1965a), *J. Mech. Phys. Solids 13*, 189.
Hill, R. J. (1965b), *J. Mech. Phys. Solids 13*, 213.
Kacir, L., Ishai, O., Narkis, M. (1978a), *Polym. Eng. Sci. 18*, 45.
Kacir, L., Narkis, M., Ishai, O. (1978b), *Polym. Eng. Sci. 18*, 234.
Kardos, J. L. (1973), *CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 3*, 419.
Kelly, A., Tyson, W. (1965), *J. Mech. Phys. Solids 13*, 329.
Kerner, E. H. (1956), *Proc. Phys. Soc. London 69 B*, 808.
Konicek, T. S. (1987), MS Thesis, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois, Urbana, IL.
Korringa, J. (1973), *J. Math. Phys. 14*, 509.
Kröner, E. (1958), *Z. Phys. 151*, 104.
Lewis, T. B., Nielsen, J. (1970), *J. Appl. Polym. Sci. 14*, 1449.
McCullough, R. L. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 10, Part B, *Properties of Solid Polymeric Materials*. New York: Academic.
McCullough, R. L., Jarzebski, G. J., McGee, S. H. (1983), in: *The Role of Polymer Matrix in the Pro-*

cessing and Structural Properties of Composite Materials: Seferis, J. C., Nicolais, L. (Eds.). New York: Plenum, p. 261.
McGee, S. H., McCullough, R. L. (1981), *Polym. Compos. 2*, 149.
Milton, G. W., Kohn, R. V. (1988), *J. Mech. Phys. Solids 36*, 597.
Munson-McGee, S. H., McCullough, R. L. (1992), *Polym. Eng. Sci.*, in press.
Nomura, S., Chou, T-W. (1984), *J. Appl. Mech. 51*, 540.
Paul, B. (1960), *Trans. Metall. Soc. AIME 218*, 36.
Piggot, M. R. (1980), *Load Bearing Fibre Composite.* New York: Pergamon.
Reuss, A. Z. (1929), *Angew. Math. Mech. 9*, 49.
Rosen, B. W. (1964), *Fiber Composite Materials.* Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals.
Russel, W. B. (1973), *J. Appl. Math. Phys. 24*, 581.
Russel, W. B., Acrivos, A. (1972), *J. Appl. Math. Phys. 23*, 434.
Shaffer, B. W. (1964), *AIAA J. 2*, 348.
Smith, J. C. (1974a), *J. Res. Natl. Bur. Stand. 78A*, 335.
Smith, J. C. (1974b), *J. Res. Natl. Bur. Stand. 79A*, 419.
Smith, J. C. (1976), *J. Res. Natl. Bur. Stand. 80A*, 45.
Torquato, S. (1991), *Appl. Mech. Rev. 44*, 37.
van der Poel, C. (1958), *Rheol. Acta 1*, 198.
Voigt, W. (1910), *Lehrbuch der Kristallphysik.* Leipzig: Teubner.
Walpole, L. J. (1966a), *J. Mech. Phys. Solids 14*, 151.
Walpole, L. J. (1966b), *J. Mech. Phys. Solids 14*, 289.
Walpole, L. J. (1969), *J. Mech. Phys. Solids 17*, 235.
Whitney, J. M. (1967), *J. Compos. Mater. 1*, 88.
Whitney, J. M., Drzal, L. T. (1987), in: *Toughened Composites, ASTM STP 937:* Johnston, N. J. (Ed.). Philadelphia, PA: ASTM, p. 179.
Whitney, J. M., Riley, M. B. (1966), *AIAA J. 4*, 1537.
Wu, T. T. (1966), *Int. J. Solids Struct. 2*, 1.
Wu, C. D., McCullough, R. L. (1977), in: *Developments in Composite Materials:* Holister, G. S. (Ed.). London: Applied Science.

一般阅读资料

Broutman, L. J. (Ed.) (1974), *Fracture and Fatigue.* New York: Academic Press.
Chamis, C. C. (Ed.) (1974), *Structural Design and Analysis,* Parts I and II. New York: Academic Press.
Chou, T-W., McCullough, R. L., Pipes, R. B. (1986), *Scientific American 255(4)*, 192.
Hull, D. (1981), *An Introduction to Composite Materials:* Cahn, R. W., Thompson, M. W., Ward, I. M. (Eds.). Cambridge: Cambridge University Press.
Jones, R. M. (1975), *Mechanics of Composite Materials.* Washington, DC: Scripta Book Co.
Kelly, A., Macmillan, N. H. (1986), *Strong Solids:* 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.
Lubin, G. (Ed.) (1982), *Handbook of Composites.* New York: Van Nostrand Reinhold.
McCullough, R. L. (1971), *Concepts of Fiber-Reinforced Composites.* New York: Marcel Dekker, Inc.
Tsai, S. W., Hahn, H. T. (1980), *Introduction to Composite Materials.* Westport, Connecticut: Technomic.

10　复合材料的非弹性性能

C. T. Sun

School of Aeronautics and Astronautics, Purdue University,

West Lafayette, IN, U. S. A.

（张　帆 译）

目　　录

符号与缩语表

a_{ij}	描述各向异性程度的系数
a_{66}	参数（温度及应变速率的函数）
A	系数（温度及应变速率的函数）
d_{44}	数（量）值
E_x	表观偏轴弹性模量
$f(\sigma_{ij})$	屈服函数
F	屈服表面
G_{12}	面内剪切模量
h	层合板厚度
H	有效过应力
H_0	塑性模量
k	状态变量

K	粘塑性参数
m	粘塑性参数
n	系数(温度及应变速率的函数)
$\{dN\}$	面内合力增量
$[Q^e]$	缩减弹性刚度矩阵
$[Q^{ep}]$	弹-塑性刚度矩阵
$[\overline{Q}^{ep}]$	$[Q^{ep}]$的转换矩阵
S_{ij}^e	弹性柔度
dW^p	单位体积塑性功增量
$\dot{W}^p$	塑性功变化率
γ_{12}	工程剪切应变
ε_x^e	加载方向的弹性应变
$d\varepsilon_{ij}^p$	应变增量的塑性部分
$d\varepsilon_{x,y}^p$	x,y 方向的塑性应变增量
$d\varepsilon_x$	应变增量(加载方向)
$d\varepsilon_{ij}$	应变增量
$d\varepsilon_{ij}^e$	应变增量的弹性部分
$d\overline{\varepsilon}^p$	有效塑性应变增量
$\overline{\varepsilon}^p$	总有效应变增量
$\dot{\varepsilon}$	总应变速率
$\dot{\varepsilon}_x$	总轴向应变速率
$\dot{\varepsilon}_x^p$	轴向塑性应变速率
$\dot{\varepsilon}_x^e$	轴向弹性应变速率
$\dot{\overline{\varepsilon}}^p$	有效塑性应变速率
$\dot{\varepsilon}_{ij}^e$	总应变速率的弹性部分
$\dot{\varepsilon}_{ij}^p$	总应变速率的塑性部分
$\{d\varepsilon\}$	弹性应变增量(矩阵形式)
$\{d\varepsilon^p\}$	塑性应变增量(矩阵形式)
$\{d\varepsilon_0\}$	中面应变矢量增量
$\{\varepsilon^i\}$	初始应变
θ	x 轴(加载方向)与 x_1 轴(纤维方向)之间的夹角
$d\lambda$	比例因子
$\dot{\lambda}$	比例因子
ν_{θ}^p	塑性泊松比
$\overline{\sigma}$	有效应力
σ_x	施加的单轴应力
σ_{ij}	材料主轴方向的应力

$\{d\sigma\}$	弹性应力增量(矩阵形式)
$\{\sigma\}$	初始应力
$\Phi(H)$	过应力函数
AS4/PEEK(APC-2)	AS4 型碳纤维增强的聚醚醚酮(APC-2)
T.G.	玻璃化转变温度
SCS6/Ti 6-4	SCS6 型陶瓷纤维增强钛基复合材料

· p. 478 ·

10.1 引　言

纤维复合材料具有物理非线性特性，这在金属基及热塑性基复合材料中表现的更为明显。现已有一系列的模型被用来描述其非线性的应力-应变关系。Hahn 和 Tsai(1973)提出了一个补充弹性能密度函数，其中包括了面内剪切应力的四次方项，结果在纵向及横向的简单拉伸中应力-应变呈线性关系，并且剪切应变为剪切应力的三次多项式函数，这一结果并不适合描述许多复合材料展现出的非线性特性。Sun 等人(1974)在假设纤维为线弹性的条件下给出了一种模型化处理，即将复合材料模型化为由非线性基体层和有效线弹性纤维层交替排列而成。但是该模型中应力-应变关系中包含三次方的项，所以此方法也受到了限制。

纤维复合材料中的物理非线性也可以认为是塑性特性。Dvork 和 Bahei-El-Din(1979，1982)使用直径变化的弹性纤维及弹塑性基体组成的微观力学模型，导出了一个弹塑性连续模型。在该模型中，复合材料的本构关系取决于组元性能、组元体积分数以及与结构几何相关的两相之间的相互约束。有一些作者(Chamis 及 Sullivan，1973；Adams，1970；Foye，1973；Lin 等人，1972)用有限元方法分析了单向复合材料的弹塑性特性。

这些微观力学的共同特征是均需要了解组元材料性能、纤维排列，以及纤维与基体的界面状况。Bahei-El-Din 及 Davorak(1980)曾指出，复合材料中的基体性能与其作为单独一种材料的性能是有相当差异的，所以为能得到准确的结果，在微观力学模型中经常有必要对基体组元性能进行修正。在建立微观力学模型中遇到的另一个困难是纤维的三维(3-D)弹性常数很难测量，因为纤维尺寸太小了。最近，Johnson 等人(1988)的研究表明，在一些金属基复合材料中纤维与基体界面的结合非常弱，而这是与微观力学模型中界面结合完好的假设不相符合的。

为克服微观力学模型中存在的上述困难，也可采用另一种分析方法，即将复合材料当作均匀弹塑性连续体并且直接测试其宏观力学性能，使用该方法可以能够充分地利用成熟的经典塑性理论及现存的结构分析有限元法则。

对于单向复合材料，在单调载荷下存在塑性性能的正交各向异性。基于 Hill(1948)的描述硼/环氧复合材料非线性特性的正交各向异性屈服判据，Griffin 等(1981)提出了一个三维塑变理论。最近，本文作者及合作者应用一种更普遍的、与应力成四次方的塑性势能函数表征了硼-铝金属基复合材料的正交各向异性塑性(Kenaga 等，1987；Rizzi 等，1987；Sun 及 J. K. Chen，1987；Sun 及 J. L. Chen，1989)。由 Sun 和 Chen(1989)提出的带单参数的简化塑性势能函数已被 Sun 和 Yoon(1989)成功地用于描述 AS4/PEEK 热塑性复合材料在不同温度下的弹塑性特性。该塑性模型形式简单且容易由偏轴试样通过试验获得。由于其简单性，其试验也很容易在高温下进行。

· p. 479 ·

许多聚合物基复合材料在受到基体主方向上的载荷时，表现出塑性特性。也提出了一些描述正交各向异性材料粘塑性特性的模型，其中大部分是由金属材料的经典粘塑性模型修正而得来的，例如过应力模型(Malvern，1951；Eisenberg 及 Yen，1981)和 Bodner 及

Partom's 模型(1975)。

过应力的概念是由 Malvern(1951)为解释高应变速率对金属棒中应力波传播的影响而提出的,Cristescu 和 Suliciu(1982)讨论了过应力函数的几种替换形式。Eisenberg 及 Yen (1981)为描述屈服表面的运动,在过应力函数中包含了一个各向异性硬化定律,而 Bodner 及 Partom(1975)提出了针对各向同性材料弹性-粘塑性特性的一组本构方程,该本构方程既不需要屈服判据也不需要区别是加载还是卸载。他们模型的假设部分是由位错动力学理论启发得来的,位错动力学表明,位错运动速度是应力的函数。

为描述纤维增强复合材料中的粘塑性影响,Gats 及 Sun(1989)和 Yoon 及 Sun 使用结合过应力概念的单参数塑性势能函数提出了一个弹性-粘塑性本构模型,他们用 AS4/PEEK 热塑性复合材料证实了该模型的有效性。

为描述金属基复合材料面内应力应变关系,Krempl 及 Hong(1989)使用基于过应力的正交各向异性粘塑性理论,导出了一个简单层合理论。在此模型中,至少有 17 个常数及两个函数需要由试验确定。

其它的粘塑性模型还有 Ha 及 Springer(1989)和 Robinson 等(1987)分别提出的模型。Ha 及 Springer(1989)利用每一单层的粘弹性及粘塑性本构方程导出了一个速率相关的模型,其中粘弹性部分需要 23 个常数来表示,而粘塑性部分则需要 9 个常数来表示。Robinson 等(1987)提出的粘塑性模型涉及到势能函数、流动定律及近化定律(evolutionary law)的应用,有 4 个常数及一个函数需要通过试验确定,但是该模型还未得到实验的证实。

• p. 480 •

10.2 三维塑性模型

对一般三维(3-D)纤维复合材料,其屈服判据可假设如下:

$$
\begin{aligned}
2f(\sigma_{ij}) = & a_{11}\sigma_{11}^2 + a_{22}\sigma_{22}^2 + a_{33}\sigma_{33}^2 + 2a_{12}\sigma_{11}\sigma_{22} + 2a_{13}\sigma_{11}\sigma_{33} \\
& + 2a_{23}\sigma_{22}\sigma_{33} + 2a_{44}\sigma_{23}^2 + 2a_{55}\sigma_{13}^2 + 2a_{66}\sigma_{12}^2 = k
\end{aligned}
\tag{10-1}
$$

式中,k 为状态变量,σ_{ij}为材料主轴方向的应力,系数 a_{ij}描述了初始塑性的各向异性程度。$f(\sigma_{ij})$的这一表达式适合于正交各向异性条件。a_{ij}的值可由实验确定。当 a_{ij}取下列值时:

$$
\begin{aligned}
& a_{11} = a_{22} = a_{33} = \frac{2}{3} \\
& a_{12} = a_{13} = a_{23} = -\frac{1}{3} \\
& a_{44} = a_{55} = a_{66} = 1
\end{aligned}
\tag{10-2}
$$

(10-1)式的判据就减化为各向同性体的 Von Mises 屈服判据,正交各向异性材料的 Hill 屈服判据是(10-1)式的一个特例,当 $f(\sigma_{ij})$函数与水静应力无关时,即

$$
\begin{aligned}
& 2a_{12} = a_{33} - a_{11} - a_{22} \\
& 2a_{23} = a_{11} - a_{22} - a_{33} \\
& 2a_{13} = a_{22} - a_{11} - a_{33}
\end{aligned}
\tag{10-3}
$$

则(10-1)式就演变为 Hill 屈服判据。

根据相关的流变定律，屈服判据可取作塑性势能函数，从中可以导出如下的塑性应变增量：

$$d\varepsilon_{ij}^{p} = \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} d\lambda \qquad ij = 11,22,12 \tag{10-4}$$

式中，上角标 p 代表塑性，$d\lambda$ 是比例因子。通常而言，公式(10-1)所给出的屈服判据既不包含塑性应变的不可压缩性，也不包含水静应力不会导致塑性变形的假设。

单位体积塑性功增量由下式给出：

$$dW^{p} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^{p} = 2f d\lambda \tag{10-5}$$

将有效应力 $\bar{\sigma}$ 定义为

$$\bar{\sigma} = \sqrt{3f} \tag{10-6}$$

有效塑性应变增量 $d\bar{\varepsilon}^{p}$ 可以按下式定义：

$$dW^{p} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^{p} = \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon}^{p} \tag{10-7}$$

将(10-5)式及(10-6)式代入(10-7)式，可得

$$d\bar{\varepsilon}^{p} = \frac{2}{3}\bar{\sigma} d\lambda \tag{10-8}$$

及

$$d\lambda = \frac{3}{2}\left(\frac{d\bar{\varepsilon}^{p}}{d\bar{\sigma}}\right)\left(\frac{d\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}}\right) \tag{10-9}$$

由于应变增量 $d\varepsilon_{ij}$ 很小，所以可将其线性地分解为弹性 $d\varepsilon_{ij}^{e}$ 及塑性 $d\varepsilon_{ij}^{p}$ 两部分，即

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^{e} + d\varepsilon_{ij}^{p} \tag{10-10}$$

考虑 x_1-x_2 平面应力状态，则塑性势能函数简化为

$$2f = a_{11}\sigma_{11}^{2} + a_{22}\sigma_{22}^{2} + 2a_{12}\sigma_{11}\sigma_{22} + 2a_{66}\sigma_{12}^{2} \tag{10-11}$$

在不丧失普遍性的情况下，可进一步设 $a_{22}=1$。

由(10-5)式～(10-7)式及(10-3)式的逆换式，可以导得有效塑性应变增量表达式如下：

$$(d\bar{\varepsilon}^{p})^{2} = \frac{2}{3}(a_{11} - a_{12}^{2})^{-1} \cdot \left[(d\varepsilon_{11}^{p})^{2} + a_{11}(d\varepsilon_{22}^{p})^{2} - 2a_{12} d\varepsilon_{11}^{p} d\varepsilon_{22}^{p} + \frac{(a_{11} - a_{12}^{2})}{2a_{66}}(d\gamma_{12}^{p})^{2}\right] \tag{10-12}$$

由(10-4)式及(10-11)式，可以得到塑性应变增量为

$$\begin{Bmatrix} d\varepsilon_{11}^{p} \\ d\varepsilon_{22}^{p} \\ d\gamma_{12}^{p} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{12} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2a_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{Bmatrix} \cdot d\lambda \tag{10-13}$$

· p. 481 ·

10.3 偏轴拉伸试验

一旦参数 a_{11}，a_{12}，a_{66} 及 $d\lambda$ 被确定，就可定义完全的正交各向异性塑性流变定律。为了确定 $d\lambda$，必须建立有效应力-应变关系，而这可由偏轴拉伸试验得到。

设 x 轴为单向加载方向，x_1 轴为纤维方向，两者间的夹角为 θ，则材料主轴方向(x_1)

的应力与施加的单轴应力 σ_x 的关系为

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= \cos^2\theta\sigma_x \\ \sigma_{22} &= \sin^2\theta\sigma_x \\ \sigma_{12} &= -\sin\theta\cos\theta\sigma_x\end{aligned} \tag{10-14}$$

将(10-13)式代入(10-10)及(10-5)式可得

$$\bar{\sigma} = h(\theta)\sigma_x \tag{10-15}$$

式中

$$h(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}}[a_{11}\cos^4\theta + \sin^4\theta + 2(a_{12} + a_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta]^{1/2} \tag{10-16}$$

通过应变的坐标转换,加载方向的塑性应变增量为

$$d\varepsilon_x^p = \cos^2\theta d\varepsilon_{11}^p + \sin^2\theta d\varepsilon_{22}^p - \sin\theta\cos\theta d\gamma_{12}^p \tag{10-17}$$

将(10-13)式代入(10-17)式并且再利用(10-14)式,可得

$$d\varepsilon_x^p = \frac{2}{3}h^2(\theta)\sigma_x d\lambda \tag{10-18}$$

再由(10-15)式可得

$$d\varepsilon_x^p = \frac{2}{3}h(\theta)\bar{\sigma}d\lambda \tag{10-19}$$

由(10-19)式与(10-8)式的比较可得:

$$d\bar{\varepsilon}^p = d\varepsilon_x^p/h(\theta) \tag{10-20}$$

对于单调加载,上式是可积分的,因此有:

$$\bar{\varepsilon}^p = \varepsilon_x^p/h(\theta) \tag{10-21}$$

现在,可以通过由试验确定的 σ_x-ε_x^p 关系来求出所需求的 $\bar{\sigma}$-$\bar{\varepsilon}^p$关系。由(10-15)及(10-21)式,可得

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\bar{\varepsilon}^p} = h^2(\theta)\frac{d\sigma_x}{d\varepsilon_x^p} \tag{10-22}$$

及

$$d\lambda = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{h^2(\theta)}\frac{d\varepsilon_x^p}{d\sigma_x}\frac{d\sigma_x}{\sigma_x} \tag{10-23}$$

对于给定的材料,在单调加载条件下 $\bar{\sigma}$-$\bar{\varepsilon}^p$ 关系应是单值关系,故参数 a_{11},a_{12}及 a_{66}的取值必须使 $\bar{\sigma}$-$\bar{\varepsilon}^p$ 关系与 θ 无关。

由(10-16)式可见,上述步骤仅能确定 $a_{11}+a_{66}$之和。如果想分别求出 a_{11}及 a_{66},还需用到泊松比。

利用应变组元的坐标转换以及(10-13)式和(10-14)式,可分别求得在 x 方向和 y 方向上的应变增量

$$d\varepsilon_x^p = [a_{11}\cos^4\theta - \sin^4\theta + 2(a_{12} + a_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta]d\lambda\sigma_x \tag{10-24}$$

及

$$d\varepsilon_y^p = [(1 + a_{11} - 2a_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta + a_{12}(\sin^4\theta + \cos^4\theta)]d\lambda\sigma_x \tag{10-25}$$

塑性泊松比定义如下:

$$\nu_{\theta} = -\frac{d\varepsilon_y^p}{d\varepsilon_x^p} = -\frac{(1 + a_{11} - 2a_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta + a_{12}(\sin^4\theta + \cos^4\theta)}{a_{11}\cos^4\theta + \sin^4\theta + 2(a_{12} + a_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta} \tag{10-26}$$

· p.482 ·

当 $\theta=0°$，$90°$及 $45°$时，塑性泊松比分别简化为

$$
\begin{aligned}
\nu_0^p &= -\frac{a_{12}}{a_{11}} \\
\nu_{90}^p &= -a_{12} \\
\nu_{45}^p &= -\frac{1+a_{11}-2(a_{12}-a_{66})}{1+a_{11}+2(a_{12}+a_{66})}
\end{aligned}
\tag{10-27}
$$

在偏轴拉伸试验中，须测定横向应变，由此可得到横向塑性应变 ε_y^p 并进一步得到泊松比。这些结果可以使之分别求出 a_{12}及 a_{66}。

10.4 单参数塑性模型

大量试验结果表明，纤维复合材料在沿纤维方向受力时表现出线性特性。因此有理由假设

$$d\varepsilon_{11}^p = 0 \tag{10-28}$$

由此式可得到

$$a_{11} = a_{12} = 0 \tag{10-29}$$

在此情况下可得到单参数塑性势

$$2f = \sigma_{22}^2 + 2a_{66}\sigma_{12}^2 \tag{10-30}$$

由该塑性势，可导得塑性应变增量如下：

$$\begin{Bmatrix} d\varepsilon_{11}^p \\ d\varepsilon_{22}^p \\ d\gamma_{12}^p \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ \sigma_{22} \\ 2a_{66}\sigma_{12} \end{Bmatrix} d\lambda \tag{10-31}$$

式中，γ_{12}的工程剪切应变。相应的有效应力及有效塑性应变增量分别简化为

$$\bar{\sigma} = \left[\frac{3}{2}(\sigma_{22}^2 + 2a_{66}\sigma_{12}^2)\right]^{1/2} \tag{10-32}$$

及

$$d\bar{\varepsilon}^p = \left[\frac{2}{3}(\sigma_{22}^2 + 2a_{66}\sigma_{12}^2)\right]^{\frac{1}{2}} d\lambda \tag{10-33}$$

并且有

$$h(\theta) = \left[\frac{3}{2}(\sin^4\theta + 2a_{66}\sin^2\theta\cos^2\theta)\right]^{1/2} \tag{10-34}$$

经上述简化后，只存在 a_{66}这一个特定参数。确定单参数塑性模型的步骤变得非常简单。理论上，只须两个不同 θ 角的偏轴拉伸试样即可确定 a_{66}。注意到 $\theta=90°$时，$h(\theta)=\sqrt{\frac{3}{2}}$，这样 90°试样的应力-应变关系不受 a_{66}的影响，且可方便地用来导出复合材料的主有效应力-有效塑性应变曲线。此外，该模型不需要三参数模型那样测定塑性泊松比来帮助确定各参数。

相应于单参数塑性势的塑性泊松比如下：

$$\nu_\theta^p = \frac{(2a_{66} - 1)\cos^2\theta}{\sin^2\theta + 2a_{66}\cos^2\theta} \tag{10-35}$$

当 $\theta \to 0$ 时,塑性泊松比趋于

$$\nu_{0^\circ} = 1 - \frac{1}{2a_{66}} \tag{10-36}$$

• p. 483 •

10.5 AS4/PEEK 热塑性复合材料

Sun 及 Yoon(1989)采用单参数塑性模型表征了 AS4/PEEK 热塑性复合材料的塑性行为。取 θ 分别为 0°,15°,30°,45°及 90°的试样进行了测试。在试验温度分别为 24℃(75℉),66℃(150℉),121℃(250℉)及 177℃(350℉)测得的应力-应变曲线分别示于图 10-1—10-4。

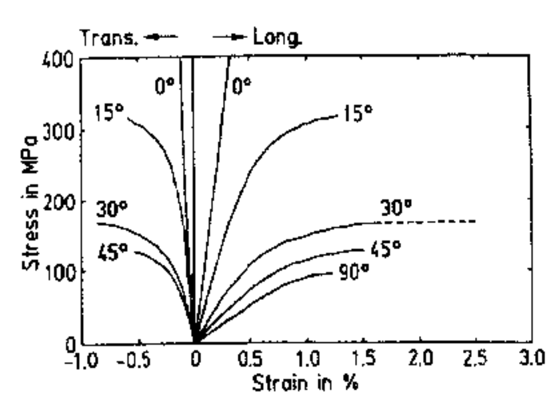


图 10-1 在 75°F(24℃)时,AS4/PEEK 偏轴拉伸的应力-应变曲线(…:应变计脱开,但测得强度)

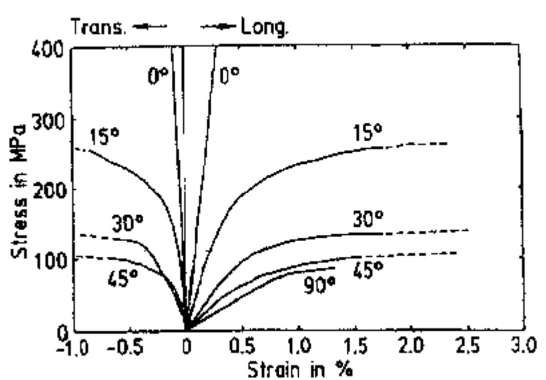


图 10-2 在 150°F(66℃)时,AS4/PEEK 偏轴拉伸应力-应变曲线(…:应变计脱开,但测得强度)

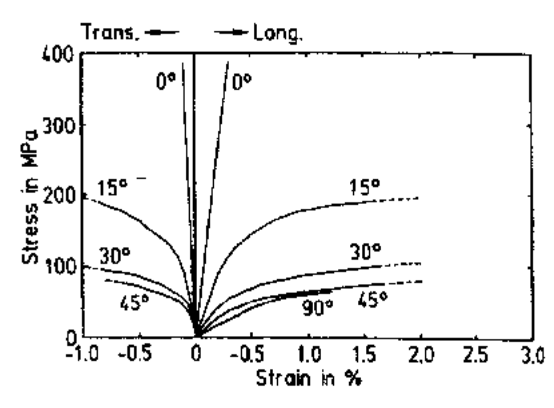


图 10-3 250°F(121℃)下 AS4/PEEK 偏轴拉伸应力-应变曲线(…:应变计脱开,但测得强度)

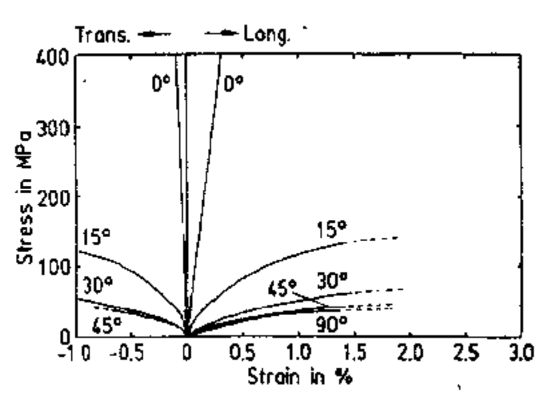


图 10-4 350°F(177℃)下 AS4/PEEK 偏轴拉伸应力-应变曲线(…:应变计脱开,但测得强度)

试验结果表明,热塑性纤维复合材料不出现明显的屈服点。据此,主有效应力-有效塑性应变曲线可用幂指数规律来描述,即

$$\bar{\varepsilon}^p = A(\bar{\sigma})^n \quad (\bar{\sigma}\text{ 单位为 MPa}) \tag{10-37}$$

参数 a_{66},系数 A 及 n 可为温度、应变速率及其它环境因素的函数。

所有在 24℃，66℃，121℃及 127℃测试的偏轴拉伸试样的有效应力-塑性应变关系示于图 10-5，可见在所有温度下，四种角度的偏轴拉伸试样有效应力-应变数据几乎都集中在 $a_{66}=1.5$ 的曲线上，说明 AS4/PEEK 中塑性的正交各向异性特征与温度无关。

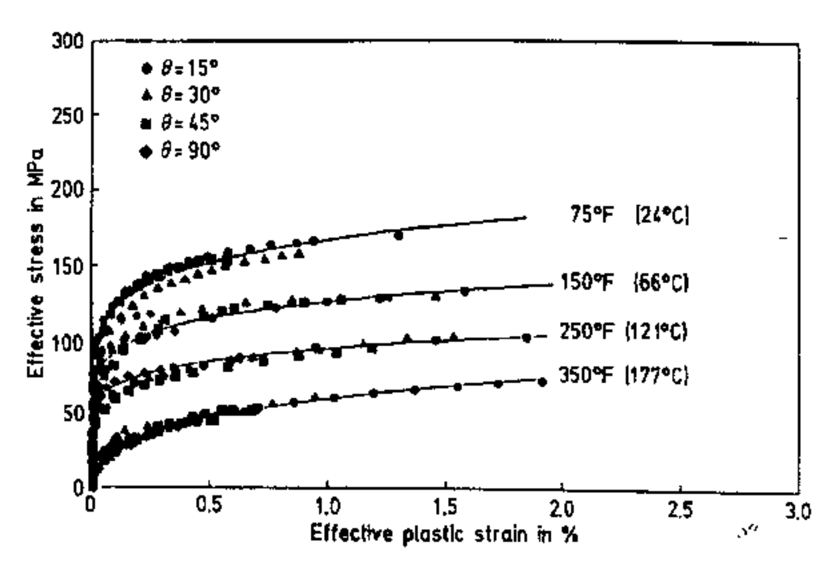


图 10-5　AS4/PEEK 偏轴拉伸的有效应力-塑性应变曲线

将试验数据代入(10-37)式可求得系数 A 及 n，其结果列于表 10-1，可见在 121℃(250℉)以下，$n=7.0$ 是合适的，同时在玻璃化转变温度以下，系数 A 与温度有如下关系：

表 10-1　AS4/PEEK 的系数 *A* 及 *n*

系数 \ 温度	24℃ (75℉)	66℃ (150℉)	121℃ (250℉)	177℃ (350℉)
n	7.0	7.0	7.0	2.9
A	5.14×10^{-18}	2.18×10^{-17}	1.70×10^{-16}	7.06×10^{-6}
$\ln(A)$	−39.8	−38.4	−36.3	−13.5

· p. 484 ·

$$\ln(A)=\begin{cases}0.036T-40.7 & (T\text{ 单位为 ℃})\\ 0.02T-41.3 & (T\text{ 单位为 ℉})\end{cases} \tag{10-38}$$

在温度低于 177℃(高于玻璃化转变温度 T.G.)时，$n=2.9$，且 A 值急剧降低。这些数值示于图 10-6。

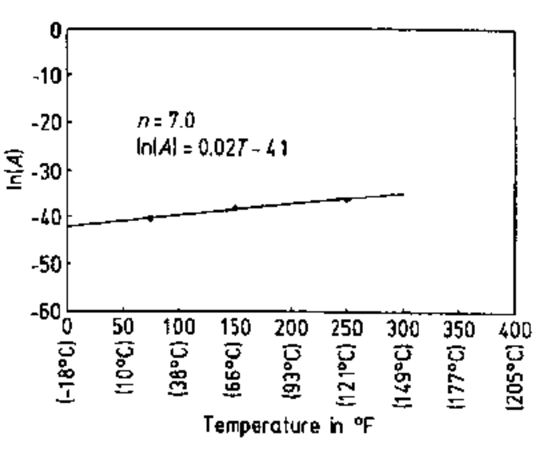


图 10-6　AS4/PEEK 复合材料的 ln*A*-温度关系曲线

沿载荷方向的总应变增量可分解为弹性及塑性两部分

$$d\varepsilon_x=d\varepsilon_x^e+d\varepsilon_x^p \tag{10-39}$$

在单调加载情况下，(10-39)式可积分，即

$$\varepsilon_x=\varepsilon_x^e+\varepsilon_x^p \tag{10-40}$$

式中，ε_x^e 为加载方向的弹性应变，可定义如下：

$$\varepsilon_x^e = \frac{\sigma_x}{E_x} \tag{10-41}$$

此式中，E_x 为偏轴试样的表观弹性模量，它可由下列方程求出：

$$\frac{1}{E_x} = \frac{1}{E_1}\cos^4\theta + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + \frac{1}{E_2}\sin^4\theta \tag{10-42}$$

由(10-15)，(10-21)及(10-37)式，ε_x^p 可以表示如下：

$$\varepsilon_x^p = [h(\theta)]^{n+1} \cdot A\sigma_x^n \tag{10-43}$$

• p. 485 •

因此，单调加载的应力-应变曲线可由如下方程来确定：

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E_x} + \varepsilon_x^p = \frac{\sigma_x}{E_x} + [h(\theta)]^{n+1}A\sigma_x^n \tag{10-44}$$

图 10-7 示出了偏轴试样的总应力-应变曲线，可见该模型的预测值与实验值符合得很好。

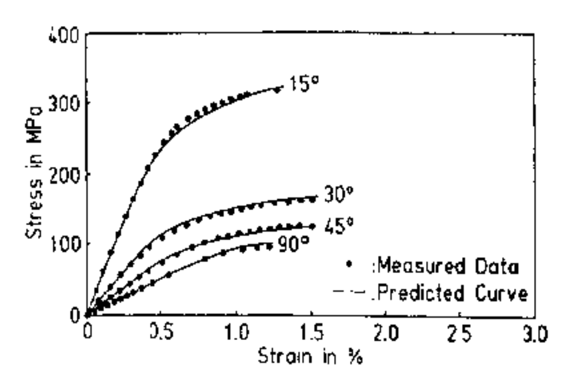


图 10-7　75℉(24℃)时 AS4/PEEK 的实测及预测应力-应变曲线

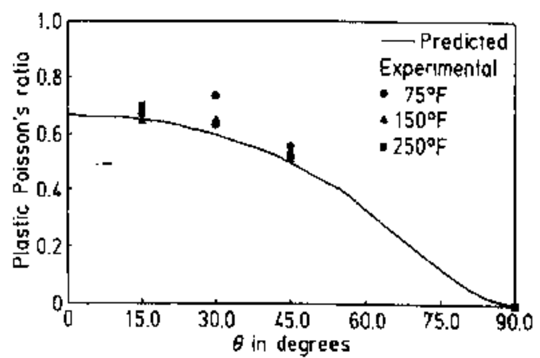


图 10-8　AS4/PEEK 的预测及实测塑性泊松比

a_{66}的值可以通过比较分别由理论预测及实验所得到的塑性泊松比来检验。图 10-8 给出了预测的塑性泊松比(设 $a=1.5$)及直到 121℃(250℉)的实验数据，可见该模型能较准确地预测塑性泊松比。

10.6　金属基复合材料

金属基复合材料在偏轴拉伸时能显示出明确的应力-应变曲线。Sun 及 Chen(1989)以及 Sun(1990)分别用单参数塑性模型成功地描述了硼/铝以及 SCS6/Ti-6-4 复合材料的非线性特性。

应特别指出，在硼/铝系中，纤维/基体界面结合非常好，其所观察到的非线性特性是来源于基体的屈服；而对钛基复合材料而言，其明显的塑性则大部分来源于纤维/基体的分离。

• p. 486 •

10.6.1　硼/铝

对硼/铝复合材料，Sun 及 Chen(1989)发现，取 $a_{66}=2.0$ 可在有效应力-应变图中使

所有偏轴拉伸的塑性应力-应变曲线集中到一起，如图 10-9 所示。这条主曲线适合于(10-37)式的幂指数规律，其中 A,n 的值如下：

$$A=\begin{cases}0.41\times 10^{-15} & \bar{\sigma}\text{ 单位为 MPa}\\ 0.3\times 10^{-10} & \bar{\sigma}\text{ 单位为 kpsi}\end{cases} \tag{10-45}$$

$$n=5.8$$

该主曲线也在图 10-9 中绘出。

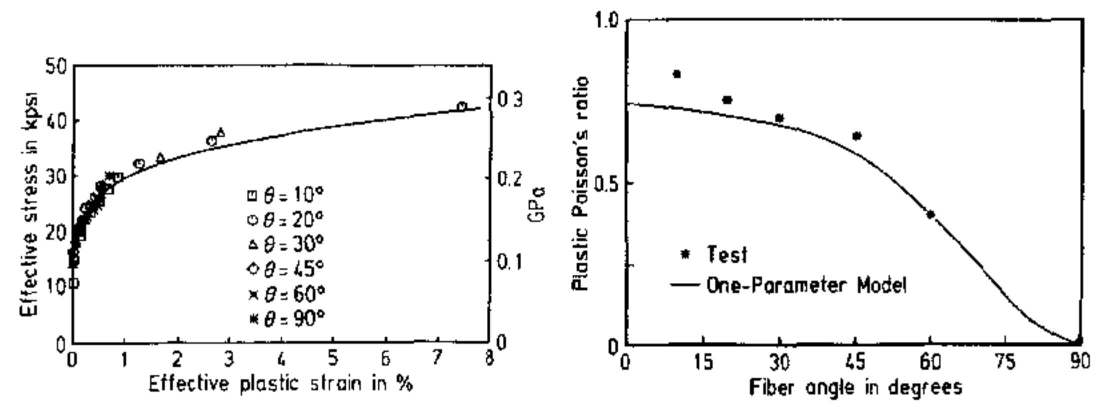


图 10-9 硼/铝复合材料的有效应力-塑性应变曲线，实线为取 $a_{66}=2.0$ 的预测曲线

图 10-10 硼/铝实测及预测的塑性泊松比的比较

取 $a_{66}=2.0$，塑性泊松比与偏轴角 θ 的关系示于图 10-10 中，可见除了 $\theta=10°$以外，其它角度的实验值与预测理论曲线符合得很好。在 $\theta=10°$时，塑性并不明显。

10.6.2 钛基复合材料

Sun 等人(1990)研究了钛基复合材料(纤维体积分数为 40%的 SCS6/Ti-6-4)偏轴拉伸试样的非线性应力-应变特性，发现 $a_{66}=0.85$。主曲线示于图 10-11 中。该主曲线也可

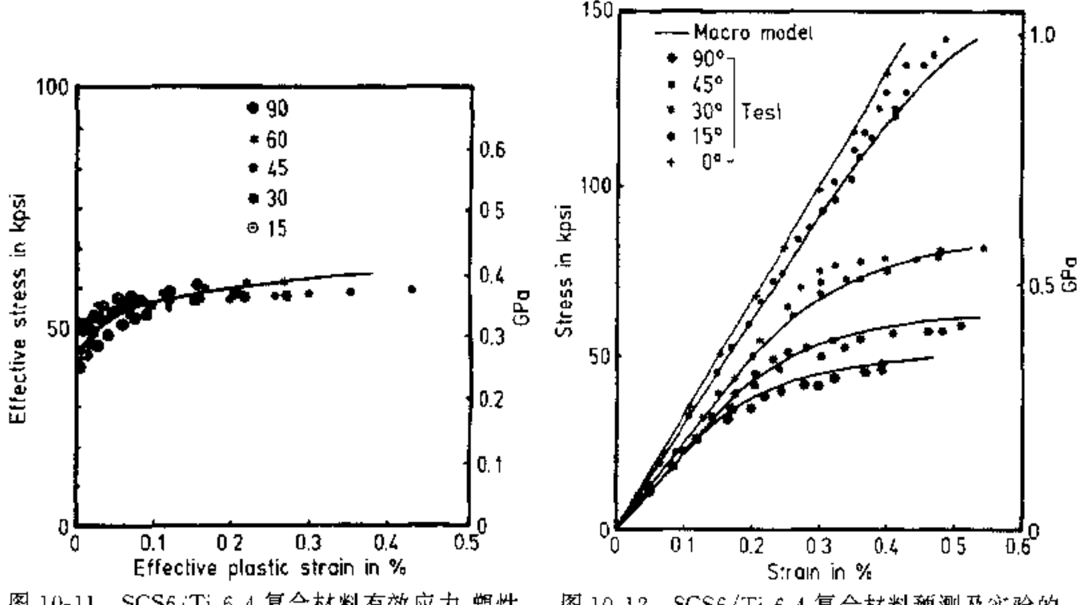


图 10-11 SCS6/Ti 6-4 复合材料有效应力-塑性应变曲线

图 10-12 SCS6/Ti-6-4 复合材料预测及实验的偏轴应力-应变曲线的比较

以由幂指数规律来描述，其 A 及 n 值如下：

$$A=\begin{cases}0.134\times10^{-28} & \bar{\sigma}\text{单位为 MPa}\\ 0.325\times10^{-20} & \bar{\sigma}\text{单位为 kpsi}\end{cases} \tag{10-46}$$
$$n=10$$

• p. 487 •

尽管偏轴塑性应力-应变曲线并不能完全集中汇合成一条单曲线，但还原的总偏轴应力-应变曲线与实测值符合得很好，如图 10-12 所示。

Johnson 等人(1988)及 Sun 等人(1990)均发现，在钛基复合材料中纤维在载荷作用下可与基体分离。将复合材料偏轴应力-应变曲线与其基体材料的应力-应变曲线相比较，可以很明显地看出，表现屈服并不是由基体的塑性所引起的，如图 10-13 所示。

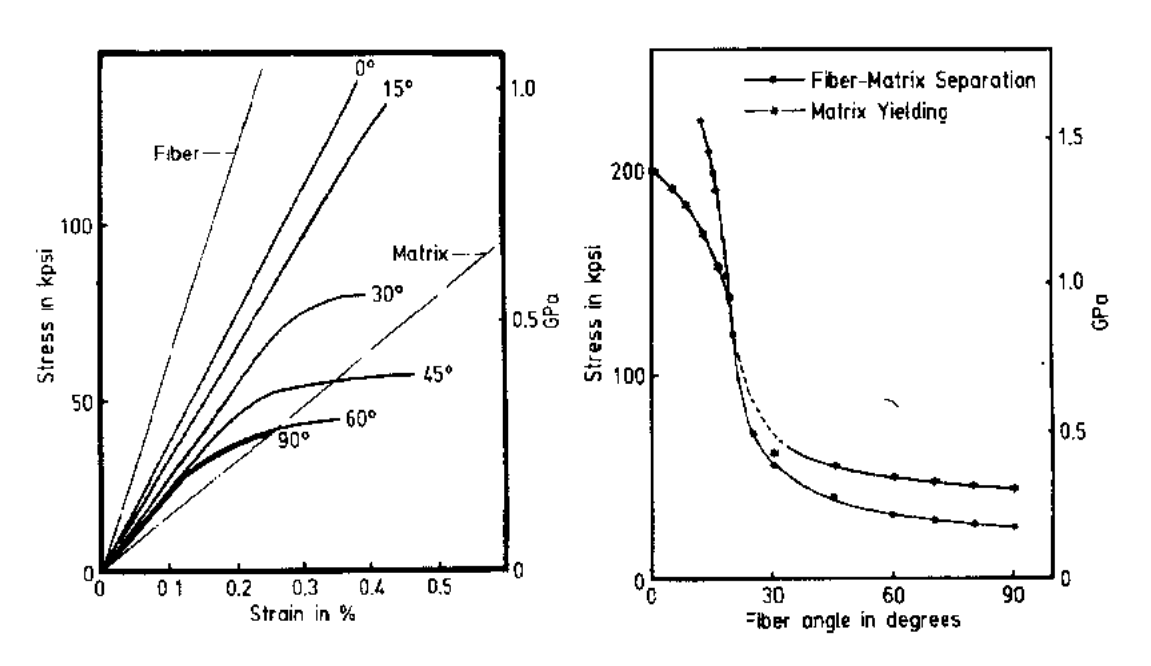


图 10-13　Ti-6-4 基体、SCS6 纤维、及其复合材料的偏轴应力-应变曲线

图 10-14　SCS6/Ti-6-4 复合材料中相应于纤维/基体分离时及基体屈服时的偏轴应力

Sun 等人(1990)采用一个微观力学模型来分析界面应力，提出该材料纤维/基体界面失效的判据如下：

$$(\sigma_{22}^{A})^2+2d_{66}(\sigma_{12}^{A})^2=\sigma_s^2 \tag{10-47}$$

式中，σ_{22}^{A}及 σ_{12}^{A}为界面应力，并且

$$d_{66}=0.14,\quad \sigma_s=106.9\text{MPa}(15.5\text{kpsi}) \tag{10-48}$$

d_{66}及 σ_s 的值是通过偏轴应力-应变曲线上的表观屈服而确定。

图 10-14 给出了偏轴试样发生纤维/基体脱粘所需的应力，可见当 $\theta>20°$时，纤维/基体脱粘发生在基体屈服之前。当 θ 很小时，试样直到总体失效之前都不会发生纤维/基体脱粘的情况。

10.7 过应力粘塑性模型

Sun 及 Yoon(1991)发展了过应力粘塑性模型,现予以简单介绍。

在小应变假设的范围内,总应变速率是弹性和塑性两个部分组成的,即

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \dot{\varepsilon}_{ij}^{e} + \dot{\varepsilon}_{ij}^{p} \tag{10-49}$$

弹性部分的 $\dot{\varepsilon}_{ij}^{e}$ 与应力速率有如下关系:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{e} = S_{ij}^{e} + \dot{\sigma}_{ij} \tag{10-50}$$

式中,S_{ij}^{e} 为弹性柔度。

塑性应变速率可由相应的流动规律导出如下关系:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{p} = \lambda \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}}$$

或

$$\begin{Bmatrix} \dot{\varepsilon}_{11}^{p} \\ \dot{\varepsilon}_{22}^{p} \\ \dot{\gamma}_{12}^{p} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ \sigma_{22} \\ 2a_{66}\sigma_{12} \end{Bmatrix} \lambda \tag{10-51}$$

式中,λ 为比例因子。塑性功速率可表示为

$$\dot{w}^{p} = \sigma_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}^{p} = 2f\lambda \tag{10-52}$$

有效塑性应变速率 $\dot{\bar{\varepsilon}}^{p}$ 可按下式定义:

$$\dot{w}^{p} = \bar{\sigma}\,\dot{\bar{\varepsilon}}^{p} \tag{10-53}$$

从 $\bar{\sigma}$ 的定义及(10-51)式到(10-53)式,可得

$$\dot{\bar{\varepsilon}}^{p} = \sqrt{\frac{2}{3}}\left[(\dot{\varepsilon}_{22}^{p})^{2} + \frac{1}{2a_{66}}(\dot{\gamma}_{12}^{p})^{2}\right]^{1/2} \tag{10-54}$$

由(10-52)式及(10-53)式可得

$$\lambda = \frac{3}{2}\,\frac{\dot{\bar{\varepsilon}}^{p}}{\bar{\sigma}} \tag{10-55}$$

在假定有效应力-有效塑性应变关系取决于应变速率的情况下,可将单参数塑性模型与过应力概念结合起来。有效塑性应变速率 $\dot{\bar{\varepsilon}}^{p}$ 可假设为有效过应力 H 的函数,即

$$\dot{\bar{\varepsilon}}^{p} = \Phi(H) \tag{10-56}$$

其中

$$H = \bar{\sigma} - \bar{\sigma}^{*} \tag{10-57}$$

式中,$\bar{\sigma}^{*}$ 为趋近于零的小应变速率时的准静态有效应力。

过应力函数 $\Phi(H)$ 可由下式估计:

$$\Phi(H) = \begin{cases} (H/K)^{1/m} & \text{如果 } \bar{\sigma} > \bar{\sigma}^{*} \\ 0 & \text{如果 } \bar{\sigma} \leqslant \bar{\sigma}^{*} \end{cases} \tag{10-58}$$

式中,K 及 m 为粘塑性参数,因此,

$$\dot{\bar{\varepsilon}}^{p} = \begin{cases} \left[\dfrac{\bar{\sigma} - \bar{\sigma}^{*}}{K}\right]^{1/m} & \text{如果 } \bar{\sigma} > \bar{\sigma}^{*} \\ 0 & \text{如果 } \bar{\sigma} \leqslant \bar{\sigma}^{*} \end{cases} \tag{10-59}$$

对 x 方向偏轴加载,总应变速率可以表示为

$$\dot{\varepsilon}_x = \dot{\varepsilon}_x^e + \dot{\varepsilon}_x^p \tag{10-60}$$

式中的弹性及塑性应变速率分别由下式给出：

$$\dot{\varepsilon}_x^e = \frac{\dot{\sigma}_x}{E_x} \tag{10-61}$$

及

$$\dot{\varepsilon}_x^p = \dot{\bar{\varepsilon}}^p h(\theta) \tag{10-62}$$

在以恒定应变速率单调加载时，对给定的应变，有效应力总是高于准静态有效应力。由(10-59)式至(10-62)式，总轴向应变速率可表示为

· p. 489 ·

$$\begin{aligned}\dot{\varepsilon}_x &= \frac{\dot{\sigma}_x}{E_x} + \left[\frac{\bar{\sigma} - \bar{\sigma}^*}{K}\right]^{1/m} \cdot h(\theta) \\ &= \frac{\dot{\sigma}_x}{E_x} + [h(\theta)]^{1-\frac{1}{m}} \cdot \left(\frac{1}{K}\right)^{1/m} \cdot (\sigma_x - \sigma_x^*)^{1/m}\end{aligned} \tag{10-63}$$

如设

$$\beta = [h(\theta)]^{1-\frac{1}{m}}\left(\frac{1}{K}\right)^{1/m} \tag{10-64}$$

则总应变速率可表示如下：

$$\dot{\varepsilon}_x = \frac{\dot{\sigma}_x}{E_x} + \beta(\sigma_x - \sigma_x^*)^{1/m} \tag{10-65}$$

用数字计算方法来解上述非线性微分方程，可以预测不同应变速率下的总应力-应变曲线。

Yoon 及 Sun(1991)利用上述基于过应力的粘塑性模型描述了 AS4/PEEK 热塑性复合材料的粘塑性特性。由极低应变速率(约 $10^{-6}\varepsilon/s$)及高应变速率(约 $10^{-3}\varepsilon/s$)测得的偏轴试样的应力-应变曲线，可以建立有效过应力-有效塑性应变关系。

室温下 15°，30°及 45°偏轴试样在低和高两种应变速率下的总应力-应变曲线示于图 10-15 中。

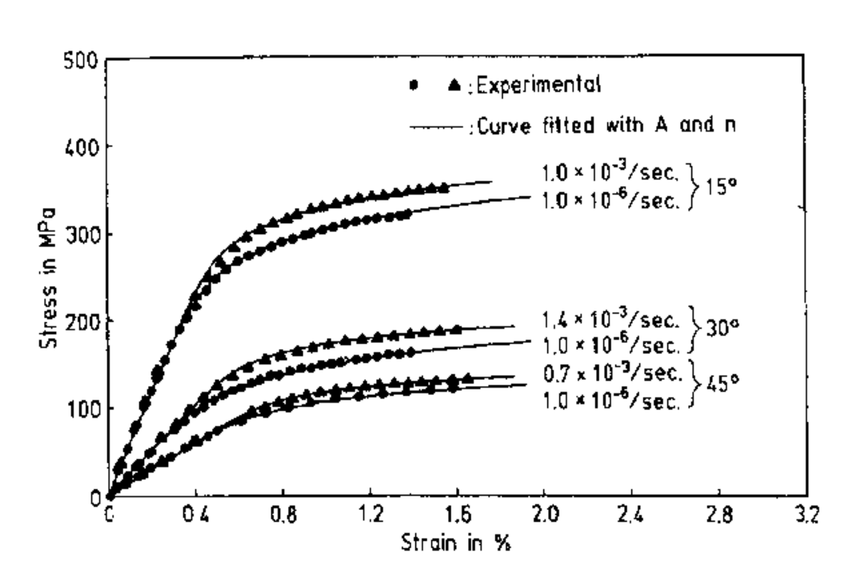


图 10-15　75℉(24℃)时在低和高应变速率下的 AS4/PEEK 偏轴应力-应变曲线

低应变速率拉伸得到的应力-应变关系可作为准静态应力-应变系。由准静态曲线及高应变速率下的曲线，可以计算每一偏轴角的有效过应力与有效塑性应变速率的关系，其结果示于图 10-16，虽然存在一定的分散度，但可认为所有情况下的曲线在对数图上集中汇聚到一条线性的主曲线上。这表明复合材料的粘塑性特性可由恒定的粘塑性参数 K 及 m 来表征。在 log-log 双对数坐标图的直线上，可以测得参数 K 及 m，其结果示于图 10-16 中。

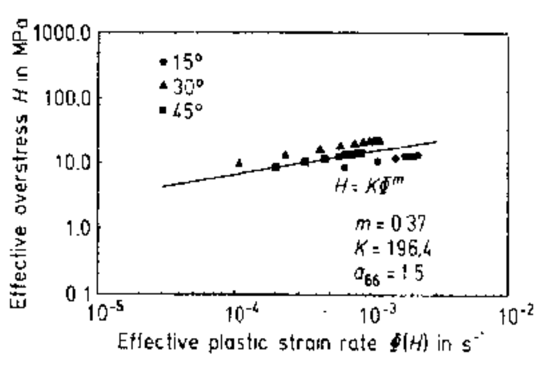


图 10-16　在 75℉(24℃)时的有效过应力-有效塑性应变速率关系曲线

这样，过应力函数 H 可由(10-58)式给出，其中

$m=0.37$

$K=196$($\bar{\sigma}$ 单位为 MPa)

$a_{66}=1.5$

值得注意的是 a_{66}值与塑性模型中的 a_{66}值相同。

利用已获得的粘塑性参数来解(10-65)非线性微分方程，可预测取决于应变速率的应力-应变曲线。图 10-17 示出了偏轴试样在 24℃、不同应变速率下的总应力-应变曲线，可以看出实验数据与理论预测之间符合得很好。

• p. 490 •

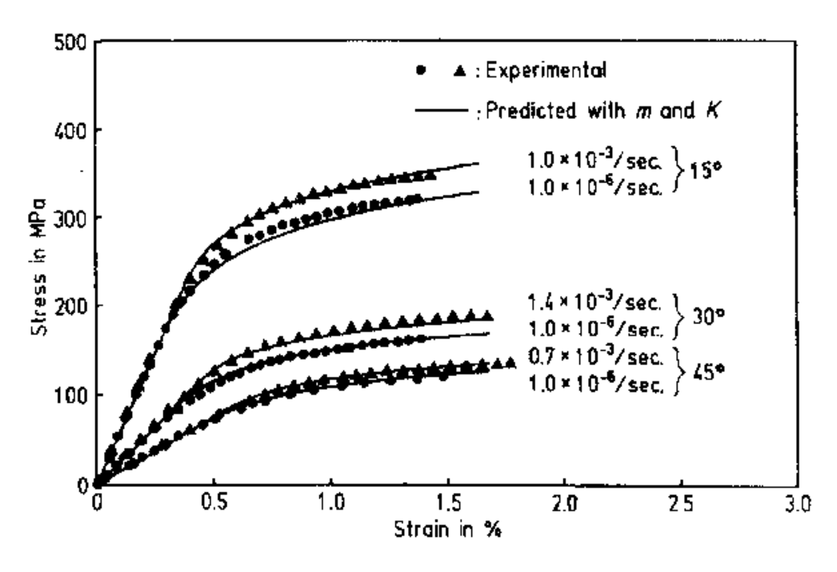


图 10-17　75℉(24℃)下不同应变速率时AS4/PEEK偏轴拉伸的实测及预测(过应力模型)应力-应变曲线

10.8　对称层合板

复合材料层合板的弹-塑性变形可由经典分层平板理论来计算，每一单层板假设为正交各向异性弹-塑性。

以矩阵符号来表示时，(10-10)式可写成如下形式：

$$\{\mathrm{d}\varepsilon\} = \{\mathrm{d}\varepsilon^{e}\} + \{\mathrm{d}\varepsilon^{p}\} \tag{10-66}$$

式中，$\{\mathrm{d}\varepsilon\}=\{\mathrm{d}\varepsilon_{11},\mathrm{d}\varepsilon_{22},\mathrm{d}\gamma_{12}\}^{\mathrm{T}}$。弹性应力增量-应变关系由下式给出：

$$\{\mathrm{d}\sigma\} = [Q^{e}]\{\mathrm{d}\varepsilon^{e}\} = [Q^{e}](\{\mathrm{d}\varepsilon\} - \{\mathrm{d}\varepsilon^{p}\}) \tag{10-67}$$

式中，$[Q^{e}]$是缩减弹性刚度矩阵(Jones，1975)

为求得应力增量-应变，将屈服表面定义为

$$F = 2f(\sigma_{ij}) - k(\bar{\varepsilon}^{p}) = 0 \tag{10-68}$$

限制在加工硬化中 $\mathrm{d}\sigma_{ij}$和 $\mathrm{d}k$ 增量的一致性(连续性)条件可以表示为

$$\mathrm{d}F(\sigma_{ij},k) = 0 \tag{10-69}$$

鉴于现有应力组元满足塑性阶段的屈服判据，将屈服函数 F 代入(10-69)式可得

• p. 491 •

$$\left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{T}\{\mathrm{d}\sigma\} - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}^{p}}\mathrm{d}\bar{\varepsilon}^{p} = 0 \tag{10-70}$$

因为 $k=2f=\frac{2\bar{\sigma}^{2}}{3}$，可得

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}^{p}} = \frac{2}{3}\frac{\mathrm{d}\bar{\sigma}^{2}}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}^{p}} = \frac{4}{3}H_{p}\bar{\sigma} \tag{10-71}$$

式中，H_{p} 为塑性模量，即

$$H_{p} = \frac{\mathrm{d}\bar{\sigma}}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}^{p}} \tag{10-72}$$

将(10-67)式代入(10-70)式得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]\left(\{\mathrm{d}\varepsilon\} - \frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\mathrm{d}\lambda\right) = \frac{2}{3}H_{p}\bar{\sigma}\mathrm{d}\bar{\varepsilon}^{p} \tag{10-73}$$

利用(10-8)式，从(10-73)式可得

$$\mathrm{d}\lambda = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]\{\mathrm{d}\varepsilon\}}{\frac{4}{9}\bar{\sigma}^{2}H_{p} + \left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]\{\mathrm{d}\varepsilon\}\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}} \tag{10-74}$$

因此，塑性应变增量可以表示为

$$\{\mathrm{d}\varepsilon^{p}\} = \mathrm{d}\lambda\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}} = \frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\cdot\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]\{\mathrm{d}\varepsilon\}}{\frac{4}{9}\bar{\sigma}^{2}H_{p} + \left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}} \tag{10-75}$$

由(10-67)式及(10-75)式，应力增量及应变增量之间的关系可以表示为

$$\{\mathrm{d}\sigma\} = [Q^{ep}]\{\mathrm{d}\varepsilon\} \tag{10-76}$$

式中弹-塑性刚度矩阵定义如下：

$$[Q^{ep}] = [Q^{e}] - [Q^{e}]\frac{\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]}{\frac{4}{9}\bar{\sigma}^{2}H_{p} + \left(\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}\right)^{\mathrm{T}}[Q^{e}]\frac{\partial f}{\partial\{\sigma\}}} \tag{10-77}$$

按照经典分层平板理论，由(10-76)式给出的应力-应变增量关系可用于推导合力增量与中面位移之间的关系。通过合适的坐标转换，可得到任意 x-y 坐标系中的关系表达式，对于对称层合板，有

$$\{dN\} = \begin{Bmatrix} dN_x \\ dN_y \\ dN_{xy} \end{Bmatrix} = [A]\{d\varepsilon_0\} \tag{10-78}$$

式中$\{dN\}$为面内合力矢量增量，$\{d\varepsilon_0\}$为中面应变矢量增量，及

$$[A] = \int_{-h/2}^{h/2} [\overline{Q}^{ep}] dz \tag{10-79}$$

式中，h 为层合板厚度，$[\overline{Q}^{ep}]$为$[Q^{ep}]$的转换矩阵。

将应力及应变增量累加可得到总应力及应变，即

$$\{\sigma\} = \{\sigma^i\} + \int\{d\sigma\} \tag{10-80}$$

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon^i\} + \int\{d\varepsilon\} \tag{10-81}$$

· p. 492 ·

式中，$\{\sigma^i\}$及$\{\varepsilon^i\}$分别为初始应力和初始应变，例如热残余应力及应变。当存在残余应力时，有必要在塑性分析中包括它们。

利用上述方法，Sun 及 Yoon(1990)研究了 AS4/PEEK$[\pm 45]_{3S}$层合板在室温的弹-塑性特性。由于其制备温度较高(380℃)，层合板在室温时存在较大的残余应力。通过测定$[0_4/90_4]$非对称层合板(其零有效应力温度为 252℃)的翘曲变形，可以求得层板中的残余应力。利用弹性层合板理论计算了热残余应力，其结果如下：

$\sigma_{11}^i = -58.3$MPa

$\sigma_{22}^i = 58.3$MPa

$\sigma_{12}^i = 0$

图 10-18 示出了$[\pm 45]_{3S}$ AS4/PEEK 层合板应变的实测及理论预测值，图中实线为包括热残余应力的预测值，而点线为省略热残余应力的预测值，显然在层合板的塑性分析中不能忽略热残余应力。

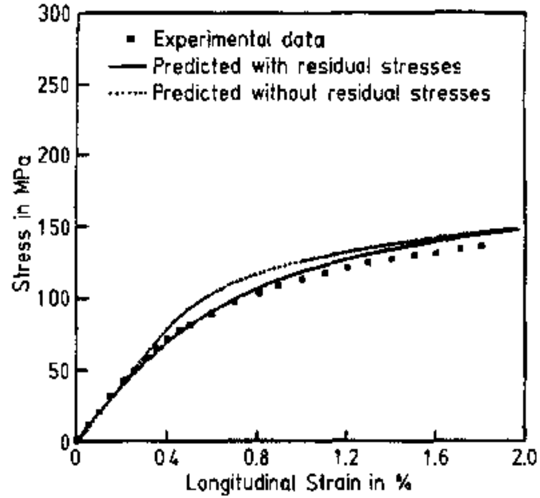


图 10-18 室温时 AS4/PEEK$[\pm 45]_{3S}$层合板轴向应力-应变曲线

10.9 结 论

热塑性及金属基复合材料表现出显著的非线性非弹性特性。这种正交各向异性非线性应力-应变关系可由带一个正交异性参数的正交各向异性塑性模型很好地加以描述。如

假设纵轴(纤维)方向的塑性可以忽略,则该模型可以得到简化。

单参数塑性模型及过应力粘塑性模型已经由实验证实能很好地描述 AS4/PEEK 热塑性复合材料及硼/铝金属基复合材料的塑性及粘塑性特性。对 AS4/PEEK 复合材料,在玻璃转折温度以下,可以认为正交异性参数 a_{66}及幂指数 n 为常数。对于一些纤维/基体界面结合较弱的金属基复合材料,在纤维与其周围基体间产生脱粘会引起表观屈服。

10.10 致　　谢

本工作得到 NASA Langley 研究中心 NAG-1-825 号拨款资助以及全国科学基金会第 CDR8803017 号对 Indiana 州,西 Lafayette Purdue 大学智能制造系统工程研究中心的资助。

10.11 参考文献

Adams, D. F. (1970), *J. Comp. Mats. 4*, 310–328.

Bahei-El-Din, Y. A., Dvorak, G. J. (1980), *J. Appl. Mech. 47*, 827–832.

Bodner, S. R., Partom, Y. (1975), *J. Appl. Mech. 42*, 385–389.

Chamis, C. C., Sullivan, T. L. (1973), *Theoretical and Experimental Investigation of the Nonlinear Behavior of Boron Aluminum Composites*. NASA-Lewis Research Center, Cleveland, OH: NASA TM X-68-205.

Cristescu, N., Suliciu, I. (1982), *Viscoplasticity*. The Hague, Boston, London: Martinus Nijhoff Publishers.

Dvorak, G. J., Bahei-El-Din, Y. A. (1979), *J. Mech. Physics Sols. 27*, 51–72.

Dvorak, G. J., Bahei-El-Din, Y. A. (1982), *J. Appl. Mech. 49*, 327–335.

Eisenberg, M. A., Yen, C. F. (1981), *J. Appl. Mech. 48*, 276–284.

Foye, R. L. (1973), *J. Comp. Mats. 7*, 178–193.

Gates, T. S., Sun, C. T. (1989), in: *Proc. 30th AIAA Struct., Struct. Dynamics and Mats. Conf.*, Mobile, AL, pp. 845–851.

Griffin, O. H., Kamat, M. P., Herakovich, C. T. (1981), *J. Comp. Mats. 5*, 543–560.

Ha, S. K., Springer, G. S. (1989), *J. Comp. Mats. 23*, 1130–1158.

Hahn, H. T., Tsai, S. W. (1973), *J. Comp. Mats. 7*, 102–118.

Hill, R. (1948), *Proc. the Royal Society, Math. and Phys. Sci. 193*, No. 1033, 281–297.

Johnson, W. S., Lubowinski, S. J., Highsmith, A. L., Brewer, W. D., Hoogstraten, C. A. (1988), *Mechanical Characterization of SCS6/Ti-15-3 Metal Matrix Composites at Room Temperature*. NASA-Langley Research Center, Hampton, VA: *NASP Technical Memorandum 1014*.

Jones, R. M. (1975), *Mechanics of Composite Materials*. New York: McGraw-Hill Company.

Kenaga, D., Doyle, J. F., Sun, C. T. (1987), *J. Comp. Mats. 21*, 516–531.

Krempl, E., Hong, B. Z. (1989), *Comp. Sci. & Tech. 35*, 53–74.

Lin, T. H., Salinas, D., Ito, Y. M. (1972), *J. Appl. Mech. 39*, 321–326.

Malvern, L. E. (1951), *J. Appl. Mech. 18*, 203–208.

Rizzi, S. A., Leewood, A. R., Doyle, J. F., Sun, C. T. (1987), *J. Comp. Mats. 21*, 734–749.

Robinson, D. N., Duffy, S. F., Ellis, J. R. (1987), *A Viscoplastic Constitutive Theory for Metal Matrix Composites at High Temperature*, in: *Thermal Stress, Material Deformation and Thermo-Mechanical Fatigue*, Vol. 23: Sehitoglu, H., Zamrik, S. Y. (Eds.). New York: ASME, PVP.

Sun, C. T., Chen, J. K. (1987), *J. Comp. Mats. 21*, 969–985.

Sun, C. T., Chen, J. L. (1989), *J. Comp. Mats. 23*, 1009–1020.

Sun, C. T., Yoon, K. J. (1989), in: *Proc. 7th Int. Conf. on Comp. Mats. (ICCM VII)*, Vol. 2, *November 22–24*. Guangzhou, China, pp. 185–191.

Sun, C. T., Yoon, K. J. (1990), in: *Proc. 5th Japan-US Conf. on Comp. Mats., June 24–27*. Tama City, Tokyo, Japan.

Sun, C. T., Feng, W. H., Koh, S. L. (1974), *Int. J. Eng. Sci. 12*, 919–935.

Sun, C. T., Chen, J. L., Sha, G. T., Koop, W. E. (1990), *J. Comp. Mats. 24*, 1029–1059.

Yoon, K. J., Sun, C. T. (1991), *J. Comp. Mats. 25*, 1277–1296.

一般阅读资料

Christensen, R. M. (1979), *Mechanics of Composite Materials*. New York: Wiley.

Dvorak, G. J. (Ed.) (1991), *Inelastic Deformation of Composite Materials*. New York: Springer.

Hill, R. (1950), *The Mathematical Theory of Plasticity*. London: Oxford University Press.

Johnson, W., Mellor, P. M. (1962), *Plasticity for Mechanical Engineers*. Princeton, NJ: Van Nostrand.

Malvern, L. E. (1969), *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, Chap. 6.

Whitney, J. M., Daniel, I. M., Pipes, B. R. (1982), *Experimental Mechanics of Fiber Reinforced Composite Materials*. Brookfield Center, CT: The Society for Experimental Stress Analysis.

11 纤维增强复合材料强度

Ran Y. Kim
Research Institute. University of Dayton,
Dayton, OH, U.S.A.
(金 城 译)

目 录

符号与缩语表

A	纤维截面积
A_{ij}, Q_{ij}	层板和单层板比刚度
a_0	孔前距离
b	梁宽度
b, W	试样宽度
c	1/2 中心裂纹长度
d, t	试样厚度
d_f	纤维直径
E	杨氏模量
$E_{f、m}, E_{fy,my}$	纤维、基体纵向杨氏模量，纤维、基体横向杨氏模量
E_s	剪切模量
e_j^0, e_j^T	层板中片总应变，无应力状态下测出的单层热应变
F_i, F_{ij}	强度参数（破坏理论）
$F_x(x)$	累积分布函数
F_{xy}^*	无因次参数
f_c	纤维挠度幅
G	剪切模量
G_m, G_x	基体、复合材料剪切模量
h	层板或梁厚度
I	梁截面模量
I_r, I_r^*	置信区间百分数
K	应力集中系数
K_{ms}	剪切应力集中系数
K_{my}	基体应力集中系数
K_T	有限平板应力集中系数
K_T^∞	无限平板应力集中系数
K_T/K_T^∞	有限宽度修正系数
L	标距
L	纤维屈曲半波长
$L(\alpha, \beta)$	似然函数
l_c	临界长度
N_i, N_i^T	热应变引起的附加于层板应力之和
p, P	破坏时外加载荷
P_r	概率
$P_{critical}$	临界屈曲载荷
R	无限大正交各向异性平板中孔半径
S, S'	纵向的正、负剪切强度

S_i	界面或层间剪切强度
S_m	基体剪切强度
U_s	试验系统位移
U_t	总位移
$V_{f,m}$	纤维,基体体积分数
w	宽度
$W(\alpha,\beta)$	韦布尔分布
x, x_i	随机变量
X, X'	纵向拉伸和压缩强度
X	静态强度(随机变量)
X_f	纤维拉伸强度
X_i	界面强度
X_m	基体拉伸强度
y, y'	横向拉伸和压缩强度
z	厚度方向坐标
Z	厚度方向极限强度
α, β	形状参数,标量参数
$\hat{\alpha}, \hat{\beta}$	预计的形状参数,预计的标量参数
$\hat{\alpha}_L, \hat{\beta}_L$	α,β 置信区间值
Γ	γ 函数
δ	无效长度
δ	试样中点绕度
$\varepsilon_{c,f,m}$	复合材料、纤维、基体的应变
$\varepsilon_{x,y}$	纵向、横向的应变
ε^*	断裂应变
$\varepsilon^*_{x,y}, \varepsilon^{*'}_{x,y}$	纵向和横向的断裂应变
η_y	应力分配系数
θ	层合角
μ	平均值
$\nu_{x,y}$	泊松比
ξ_1	$=R(R+a_0)$
ξ_2	$=c(c+a_0)$
σ, σ_x	远场应力,沿着 x 轴的应力
$\sigma_{1,2}$	材料主轴应力分量
$\sigma_{f,m}$	纤维,基体强度
σ_l	外加应力
σ_s	剪切应力
$\sigma_{fy,my}$	横向纤维、基体的强度

σ^2	方差
σ_i^R	单层残余应力
σ_N^∞	无限宽带切口层板强度
$\bar{\sigma}_f$	纤维平均强度
τ	界面平均剪切强度
φ	无干扰应力值分数
FPF	最先层破坏
IITRI	伊利诺学院技术研究所
LEFM	线弹性断裂力学
PEEK	聚醚醚酮
SACMA	先进复合材料和器件承制协会

• p. 498 •

11.1 前　言

本章讨论估算单向复合材料层板、多向复合材料层板的几种典型理论和检测复合材料极限强度的试验方法。研究的对象是连续纤维增强树脂复合材料。根据微观力学理论估算单向复合材料纵向强度、横向强度、剪切强度和界面对复合材料强度的影响。采用典型层板破坏理论，结合经典层合板理论讨论估算多向层板最先层破坏和极限破坏。将计算结果与多种材料层板体系实验数据作比较，讨论自由边效应和切口周围应力集中。最后介绍检测复合材料组分、单向和多向层板强度典型试验方法及为估算设计许用值和分析设计可靠性，介绍试验数据统计处理方法。

11.2 单向层板强度分析

连续纤维单一方向分布在树脂基体内构成单向层板。单向层板是多向层板基本组成单位。纤维和基体在界面处粘结。纤维的强度和模量都比基体大。因此，单向复合材料层板性能有很强烈的各向异性，在纤维方向强度高而垂直于纤维方向强度低。特别需要指出复合材料纵向拉伸强度主要取决于纤维的性能，横向拉伸性能和剪切性能取决于基体性能和界面结合强度。用组分性能估算单向复合材料强度并不像估算复合材料刚度那样结果良好。因此，许多文献介绍的用微观力学模型估算单向复合材料强度是有用的。微观力学分析的重要作用是确定组分材料几何形状和性能如何支配复合材料宏观性能。本节简单叙述破坏模式后，再讨论连续纤维复合材料纵向强度，横向强度，压缩强度和剪切强度。

• p. 499 •

11.2.1 纵向拉伸强度

纤维断裂和界面脱粘是单向复合材料纵向拉伸破坏两个主要模式。两者相差甚大，究竟出现何种破坏模式取决于组分材料的性能和纤维缺陷。硼纤维和石墨纤维增强树脂先进复合材料，由于基体断裂应变比纤维大，故在基体或界面破坏前，带缺陷的纤维首先断裂。单向复合材料纵向拉伸破坏典型模式如图 11-1 所示(Chamis，1974)。随着载荷的增加，纤维断裂产生的裂纹沿着基体或纤维-基体界面或邻近纤维等各种途径扩展。如果是强界面结合，裂纹在基体内生长，形成相当光滑的断口。如果是弱界面结合，裂纹将引起界面脱粘并有大量纤维拔出。这些破坏模式都会在静态载荷和疲劳载荷试验中出现。

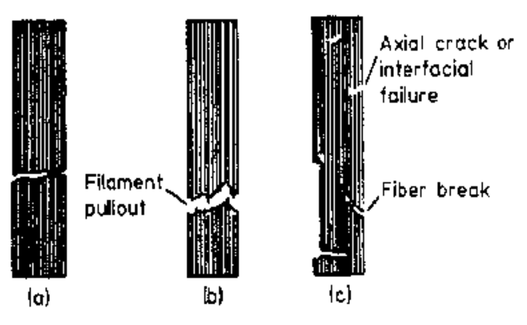


图 11-1　纵向拉伸破坏模式
(a)脆断，(b)脆断并有纤维拔出，
(c)不规则破坏(Chamis，1967)

文献报道了许多估算复合材料纵向拉伸强度的解析模型。本节介绍两种最流行的模型，即混合准则模型和统计模型。

混合法则模型简单而且相当准确。它是根据组分材料的性能估算复合材料的强度。对于碳纤维、硼纤维一类刚性纤维增强树脂基复合材料，只需知道纤维强度和纤维体积分数，就可算出复合材料强度。因此，混合法则模型用于开发材料、质量控制、材料筛选和选择非常方便。混合法则模型推导时假设(1)纤维和基体按各自模量大小比例地承受载荷如图 11-2 所示，应力达到纤维平均强度时，复合材料破坏。(2)层板处于等应变状态，即

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m \tag{11-1}$$

式中，下标 c，f，m 分别代表复合材料、纤维和基体。

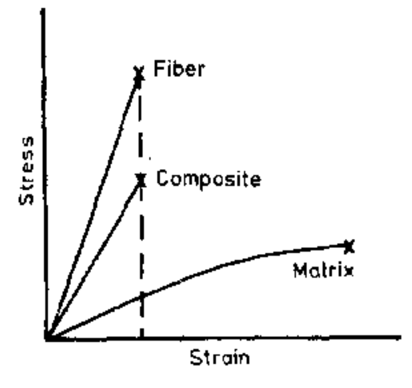


图 11-2 纤维、基体和复合材料典型的应力-应变关系。复合材料的断裂应变接近纤维断裂应变。基体的断裂应变大于纤维断裂应变呈非线性(Tsai和 Hahn，1980)

根据力的平衡，推导出计算复合材料纵向拉伸强度 X 的公式如下：

当纤维控制复合材料强度时

$$X = \sigma_f\left(V_f + V_m \frac{E_m}{E_f}\right) \tag{11-2}$$

当基体控制复合材料强度时

$$X = \sigma_m\left(V_m + V_f \frac{E_f}{E_m}\right) \tag{11-3}$$

式中，V 和 E 分别代表组分材料的体积分数和杨氏模量。式(11-2)和(11-3)被称之为混合律方程。虽然此式粗糙地估算单向层板纵向拉伸强度，但它说明纤维强度对层板强度起了重要作用。

• p. 500 •

碳纤维、硼纤维和玻璃纤维增强树脂基复合材料的拉伸强度都是纤维起主导作用，用(11-2)式计算其纵向拉伸强度时，当 $E_m/E_f \ll 1$，式(11-2)可简化为

$$X = V_f\sigma_f \tag{11-4}$$

式中，σ_f 是纤维强度，可以用纤维束丝强度也可用纤维单丝强度。但注意束丝强度一般小于单丝强度。

试验数据表明多数复合材料强度离散性较大。离散程度主要取决于纤维和复合材料制造过程中产生的纤维缺陷或裂纹。纤维中缺陷和裂纹大小及分布一般具有统计性。因此许多作者采用统计方法估算复合材料纵向拉伸强度。

Rosen(1964)以纤维内缺陷统计分布为依据探索复合材料破坏强度。应力低于纤维平均强度时，带临界缺陷的纤维首先破坏。这些纤维破坏的积累，使余下的未折断纤维承受不了外加载荷而导致复合材料破坏。Rosen 研究复合材料拉伸破坏时，引入无效纤维长度的概念。所谓无效纤维长度是应力低于连续纤维平均强度时，断裂的纤维中部分不起增强效果的纤维长度。由于基体起传递载荷的作用，除无效长度纤维外，其它断裂纤维和邻近纤维仍能承受应力。

Rosen(1964)推导出的计算复合材料破坏强度公式如下：

$$X = V_f(\alpha\beta\delta e)^{-1/\beta} \tag{11-5}$$

式中，V_f 为纤维体积分数，α,β 为统计常数，通过不同长度纤维实验确定，δ 为无效纤维长度，e 为自然对数底。

统计常数 α,β 是通过测定不同长度的纤维平均强度而确定。假设纤维强度呈现韦布尔分布，则纤维平均强度如下：

$$\bar{\sigma}_f = (L\alpha)^{-1/\beta}\Gamma\left(1+\frac{1}{\beta}\right) \tag{11-6}$$

式中，L 为试样标距，Γ 为伽玛函数。

如果 $\log\sigma_f$ 与 $\log L$ 与是直线关系，则 β 为

$$\beta = \frac{\log(L_2/L_1)}{\log(\sigma_{f1}/\sigma_{f2})} \tag{11-7}$$

下标 1，2 分别代表两个应力水平。β 确定后由(11-6)式求得 α 值。

可用一维剪切滞后理论计算无效纤维长度。Rosen 推导出无效长度 δ 方程式如下：

$$\frac{\delta}{d_f} = \frac{1}{2}\left[\frac{(1-V_f^{1/2})E_f}{V_f^{1/2}G_m}\right]^{1/2}\cdot\cosh^{-1}\left[\frac{1+(1-\varphi)^2}{2(1-\varphi)}\right] \tag{11-8}$$

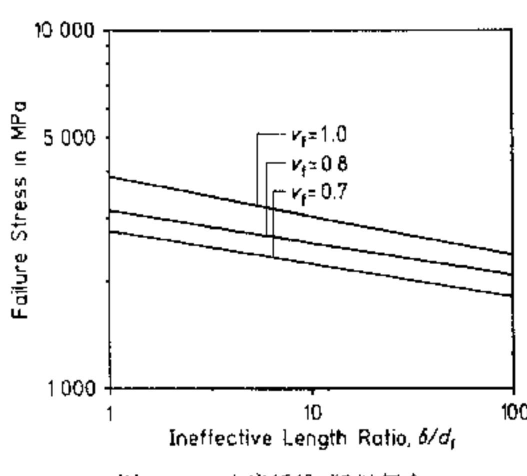


图 11-3 玻璃纤维-塑料复合材料破坏应力统计模型

式中，d_f 为纤维直径，V_f 为纤维体积分数，E_f 为纤维模量，G_m 为基体剪切模量，φ 为无扰动应力值分数，低于此值就认为纤维无效。

可从参考文献[Reson (1964)]中查到φ值。

无效纤维长度相对很小，图 11-3 是复合材料的纤维无效长径比为 1～100 时与估算的破坏应力的关系。

· p. 501 ·

实验数据表明，高纤维含量复合材料典型破坏与最终破坏前纤维随机断裂为特征的统计模型非常相似。统计模型估算的 E 玻璃纤维增强树脂复合材料强度比实验数据大很多(Chamis，1967)。

11.2.2 纵向压缩强度

与纵向拉伸不同，基体在纵向压缩中起重要作用。基体给予纤维侧向支持使纤维承载但不屈曲。没有基体的支持，纤维就不能承受压缩载荷。纤维微屈曲和剪切破坏是复合材料纵向压缩破坏的两个主要机制。此外，还有纤维微屈曲后引起的界面脱粘、层间分层，横向拉伸引起的纵向开裂等破坏机制。低含量纤维复合材料一般在出现基体弹性变形时纤维发生微屈曲。大多数复合材料体积分数大于 0.5，所以出现纤维微屈曲时常伴有基体屈服和界面脱粘。实验结果表明，在比预计压缩强度低得多的应力下，多数复合材料出现微屈曲破坏。石墨纤维、硼纤维和 S 玻璃纤维复合材料剪切破坏模式的压缩强度接近其纵向拉伸强度。

Rosen(1964)在微屈曲机制基础上提出复合材料压缩破坏解析模型——拉伸破坏与剪切破坏两种模式。拉伸破坏模式中，相邻纤维发生反向对称弯曲，基体主要变形是拉伸

变形。剪切破坏模式中，纤维同向弯曲，基体主要变形是剪切变形。通过屈曲时外载荷做的功等于应变能变化可出现体系不稳定状态。从而得到拉伸破坏模式和剪切破坏模式压缩强度 X' 的计算公式：

拉伸破坏模式：$X' = 2V_f\{[V_f E_m E_f / 3(1 - V_f)]\}^{1/2}$ (11-9)

剪切破坏模式：$X' = G_m(1 - V_f)$ (11-10)

从(11-9)式和(11-10)式可看到，基体剪切模量是影响复合材料压缩强度的主要参数。Hahn 也推导出类似的计算公式，复合材料压缩强度上限等于复合材料有效剪切模量(Hahn 和 Williams，1986)。他们指出，为了提高计算的正确性，应对单向复合材料非线性剪切变形作修正。局部剪切破坏造成复合材料压缩破坏的压缩强度计算式如下：

• p. 502 •

$$X' = \frac{G_x}{1 + (\pi f_0/L)/(S/G_x)} \tag{11-11}$$

式中，L 为纤维屈曲半波长，f_0 为纤维屈曲挠度幅，S 为复合材料剪切强度，G_x 为复合材料剪切模量。

也可以用前面已叙述的计算拉伸强度的混合律公式计算压缩强度。虽然混合律公式粗糙地估算复合材料纵向压缩强度，但是某些实验结果表明它估算的结果还相当满意。

11.2.3 横向拉伸强度

根据基体性能和界面结合状况，单向复合材料横向拉伸破坏的模式如图 11-4 所示：(1)基体拉伸破坏模式，(2)基体拉伸破坏和纤维-基体界面脱粘混合破坏模式。界面结合强度和纤维横向强度都大时，试样破坏面主要在基体内扩展[图 11-4(a)]。纤维-基体界面结合强度低，则出现界面脱粘，且破坏面有许多与纤维脱粘的树脂表面[图 11-4(b)]。纤维横向强度低，基体和界面结合强度高，则破坏面有许多横向破坏的纤维[图 11-14(c)]。如前所述，纤维的缺陷，如空洞对复合材料横向强度有很大影响。横向拉伸或压缩时，基体和纤维承受同一数量级的载荷。由于基体强度比纤维低得多，横向拉伸时基体首先破坏，随之复合材料完全破坏。复合材料应力与各组分的平均应力有关。复合材料横向强度可用下式计算：

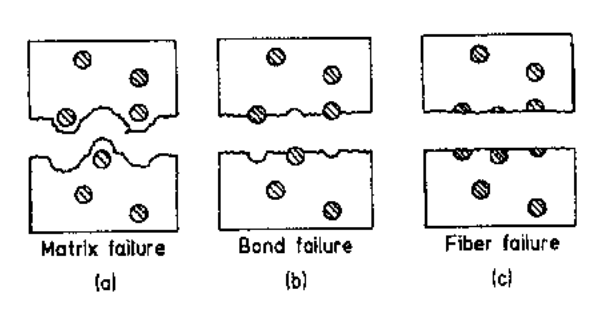


图 11-4 典型横向拉伸破坏模式

(a)基体破坏；(b)界面脱粘；(c)纤维破坏

$$Y = V_f\sigma_{fy} + V_m\sigma_{my} \tag{11-12}$$

式中，下标“y”表示横向。

基体横向强度和纤维横向强度与应力分配系数 η_y 关系(Tsai 和 Hahn，1980)如下：

$$\sigma_{my} = \eta_y\sigma_{fy} \tag{11 13}$$

式中，$0<\eta_y<1$。

将式(11-13)代入式(11-12)，则复合材料平均横向强度如下：

$$Y = [1 + V_f(1/\eta_y - 1)]\sigma_{my} \tag{11-14}$$

应力在基体内分布是不均匀的，在界面处基体应力最大$(\sigma_{my})_{max}$。所以，当$(\sigma_{my})_{max}$达到基体

强度 X_m 时，复合材料产生破坏，即

$$(\sigma_{my})_{max} = X_m \tag{11-15}$$

注意：如果界面强度 X_i 小于 X_m，则式(11-15)中用 X_i 代替 X_m。

• p. 503 •

引入应力集中系数 K_{my}，其定义为

$$K_{my} = \frac{(\sigma_{my})_{max}}{\sigma_{my}} \tag{11-16}$$

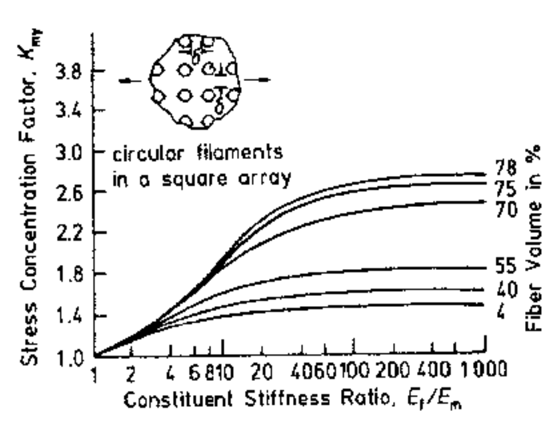


图 11-5 各种复合材料基体横向应力集中系数

Tsai(1968)和 Adamas 等人(1967)用有限差分法解平面弹性方程，求得应力集中系数 K_{my}，如图 11-5 所示(Adamas 等，1967)。由于纤维和基体横向模量不同，复合材料横向应力明显大于外加横向应力。图 11-5 表明横向应力集中系数随纤维体积分数和 E_f/E_m 增加而增大。试验结果表明，实验和理论之间定性分析结论一致，但数值不同。差异的主要原因是纤维实际分布与理论假设纤维是排列为正方形阵列相差较大。由于复合材料破坏是累积过程，复合材料完全破坏前，局部破坏引起基体和纤维应力重新分配。因此，不宜再用弹性力学分析方法研究复合材料力学。然而这种分析方法对影响复合材料强度各种因素提出有价值的见解。

将式(11-14)，(11-15)和(11-16)合并，得到复合材料横向强度 Y 的计算公式为

$$Y = \frac{1 + V_f(1/\eta_y - 1)}{K_{my}} X_m \tag{11-17}$$

由于复合材料破坏前，基体发生塑性变形。因此，不能正确确定 η_y 值。如果基体从开始一直到破坏都是弹性变形，则系数 $[1+V_f(1/\eta_y-1)]/K_{my}<1$ 将随纤维体积分数增加而减小。因此，复合材料横向拉伸强度 Y 总是小于基体拉伸强度 X_m，且随 V_f 增加而两者之间差值增加。另一方面，如果 K_{my} 接近 1，Y 值可以高于基体拉伸强度。图 11-6 实验证明这个观点(Tsai 和 Hahn，1980)。

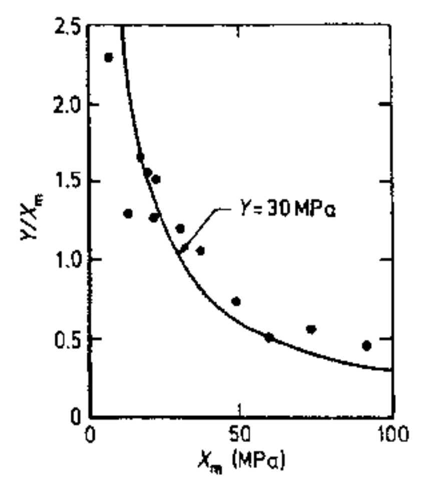


图 11-6 横向拉伸时复合材料强度——基体强度比随基体强度增加而减小。注意复合材料横向强度可高于基体强度。数据来自 E 玻璃和 S 玻璃/树脂复合材料(Tsai 和 Hahn，1980)

如图 11-4 所示，复合材料横向拉伸断口垂直于载荷方向。但是横向压缩时，断口与载荷方向大约成 45°。石墨/树脂复合材料的横向压缩强度是横向拉伸强度的 4—6 倍。

• p. 504 •

11.2.4 剪切强度

复合材料在平面剪切作用下有下列几种破坏模式：(a)基体剪切破坏；(b)基体与纤维脱粘；(c)基体剪切破坏和基体与纤维脱粘。剪切破坏机制和横向拉伸

破坏机制相似，故可用类似于(11-14)式形式估算剪切强度 S

$$S = \frac{1 + V_f(1/\eta_s - 1)}{K_{ms}} S_m \tag{11-18}$$

式中，S_m 为基体剪切强度，K_{ms}为基体剪切应力集中系数。

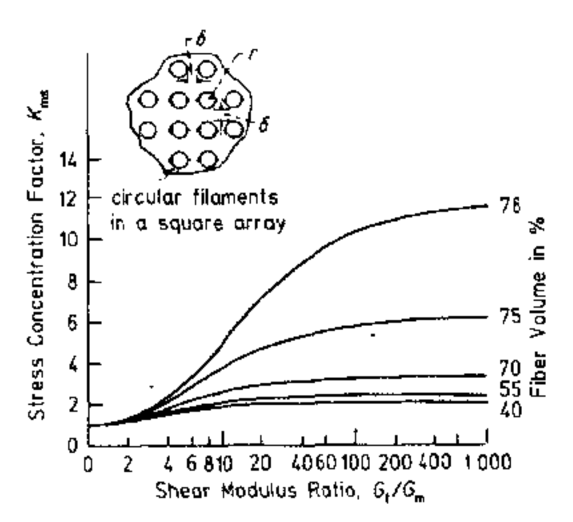


图 11-7 平面剪切载荷下应力集中系数
(Adams 等，1967)

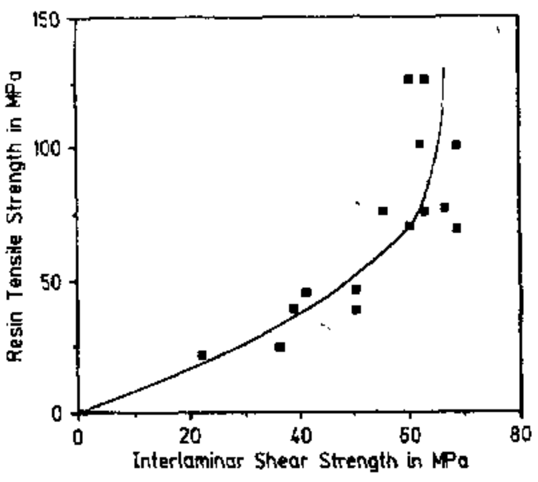


图 11-8 层间剪切强度与树脂强度的关系
(Brelant 和 Petker，1970)

Adams 等(1967)研究基体应力集中系数结果如图 11-7 所示。与上述横向拉伸情况相似，如果界面剪切强度 S_I 小于 S_m，则(11-18)式中可以用 S_I 代替 S_m。

图 11-8 说明树脂强度对层间剪切强度的重要性(Brelant 和 Petker，1970)。层间剪切强度随树脂强度增加而增大。但层间剪切强度达到约 80MPa 后就不再增加。原因是受到界面结合强度的限制。换言之，只要改进纤维和基体结合状态，还能提高复合材料层间剪切强度。

图 11-19 表明空洞也是影响复合材料剪切强度的重要因素(Brelant 和 Petker 等，1970)，因为空洞带来材料内部严重的应力集中。

• p. 505 •

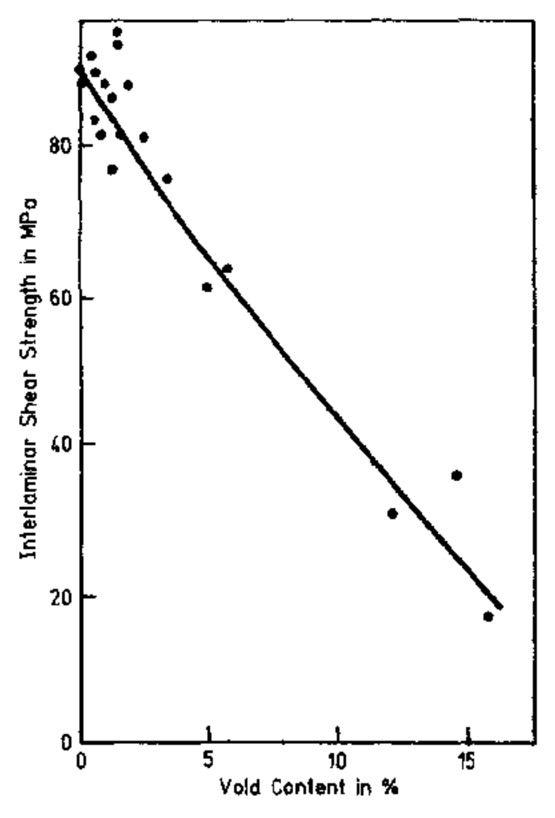


图 11-9 空洞对层间剪切强度的影响
(Brelant 和 Petker，1970)

11.3 多向层板强度分析

为了满足结构件综合性能的要求，大多数复合材料多向层板由多种单向简单层板

组成。多向层板面内强度分析对层板设计和材料体系的研究有重要作用。

本节首先简单地叙述多向层板损伤模式—— 横向裂纹和层间脱粘。其次介绍当今儿种复合材料破坏理论;多向层板最先层片破坏强度和极限破坏强度估算方法,并将估算结果与试验数据相比较。最后讨论层间脱粘和切口对多向层板极限强度的影响。

11.3.1 破坏模型

由于复合材料强度和刚度呈各向异性。石墨/环氧,硼/环氧,玻璃/环氧等纤维增强聚合物基复合材料静态和疲劳损伤机制非常复杂。各向同性脆性材料损伤以单一裂纹扩展为主,但复合材料损伤遍及试样各处,一般还伴有静态和疲劳破坏。多向层板基本破坏机制是基体开裂、层间脱粘、纤维断裂和界面脱粘。任何破坏机制的结合都会引起复合材料损伤,使复合材料强度和刚度下降。损伤程度取决于材料性能、成型工艺(包括叠层次序)和载荷的类型等。

· p.506 ·

由于基体断裂应变比纤维大得多(见图 11-2),纤维沿载荷方向排列的单向层板不会出现基体开裂。但是多向层板完全破坏前却出现基体开裂。为了说明基体裂纹生成,考察了单轴拉伸的石墨/环氧层板$[0/90/\pm45]_s$的基体裂纹。发现随着载荷的增加,多向层板各偏轴层相继出现横向裂纹。首先在 90°层内出现裂纹。加载初期,随载荷增加裂纹只限于在 90°层内增加。继续增加载荷,90°层裂纹尖端向+45°/-45°层间扩展,使之在 45°层内出现新的裂纹。以后随着载荷不断增加裂纹数也不断增加,直到层板最终破坏(Kim,1980)。然而,有些层板裂纹密度达到最大值后,尽管继续增加载荷直到层板最终破坏也不再出现新的裂纹(Reifsmider 等,1979)。单层内最大裂纹密度随单层厚度、单层受力均匀状态不同而变化,与单层的类型无关(Wang 等,1980;Garret 和 Bailey,1977;Flaggs 和 Kural,1982;Reifsnider 等,1970)。多向层板中 0°单层在纤维方向也容易产生裂纹。

平面载荷下复合材料自由边周围层间应力引起自由边脱粘(Pagano,1978)。各种层间应力中拉伸正应力是层间脱粘的主要因素(Pagano,1978;Kim 和 Soni,1984)。层板叠层次序决定了自由边处层间正应力是拉应力还是压应力。例如两种叠层次序的准各向同性层板$[0/90/\pm45]_s$和$[0/\pm45/90]_s$承受单向拉伸载荷时,后者层板自由边处于拉应力,而前者层板自由边处于压应力。因此,在拉应力作用下,$[0/\pm45/90]_s$层板显示层间拉伸脱粘,但它在压缩应力作用下并不显示层间脱粘。在疲劳载荷下,除了层间拉应力外,横向开裂和层间剪切应力对层间脱粘萌生和生长也有重要作用。

11.3.2 破坏理论

虽然一个能精确计算复合材料强度独特的破坏理论极其重要,但是分析复合材料强度时却需要更多适用的破坏理论。本节讨论儿种应用广泛的破坏理论。

11.3.2.1 最大应力理论

最大应力理论假设:承受组合应力的结构元件,只要主应力中任何一个应力达到单轴拉伸或压缩强度,结构元件就破坏,即下列三个主应力中任一个达到单轴强度材料就破坏:

若 $\sigma_x>0, \sigma_x=X$；或如果 $\sigma_x<0, |\sigma_x|=X'$

若 $\sigma_y>0, \sigma_y=Y$；或如果 $\sigma_y<0, |\sigma_y|=Y'$ (11-19)

$\sigma_s=S$

式中，X, X' 为纵向拉伸强度，纵向压缩强度，Y, Y' 为横向拉伸强度，横向压缩强度，S, S' 为纵向正剪切强度，纵向负剪切强度。

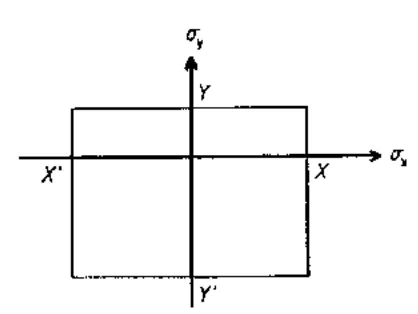


图 11-10 正交各向异性板在应力空间内最大应力判据

由于正交各向异性对称状态，正、负剪切强度相等。因此(11-19)式中只有五个独立强度参数。因为层板受多种应力相互作用，其破坏过程比单一应力作用复杂得多。因此，试验数据与理论计算相差较大。图 11-10 示出(11-19)式表达的两维最大应力理论。

· p. 507 ·

11.3.2.2 最大应变理论

最大应变理论和最大应力理论非常相似。假设结构元件承受组合应力，只要主应变中任一个达到单轴向拉伸或压缩断裂应变(ε^*)时，结构元件立即破坏，即满足下列任一条件就认为材料失效：

$$\varepsilon_x^* = \frac{X}{E_x} \quad 或 \quad \varepsilon_x^{*\prime} = \frac{X'}{E_x}$$

$$\varepsilon_y^* = \frac{Y}{E_y} \quad 或 \quad \varepsilon_y^{*\prime} = \frac{Y'}{E_y} \tag{11-20}$$

$$\varepsilon_s^* = \frac{S}{E_s}$$

11.3.2.3 最大畸变能理论

Hill(1950)把 Mises 判据推广到正交各向异性材料

$$F(\sigma_y-\sigma_z)^2+G(\sigma_z-\sigma_x)^2+H(\sigma_x-\sigma_y)^2+ \\ +2L\sigma_{yz}^2+2M\sigma_{zx}^2+2N\sigma_{xy}^2=1 \tag{11-21}$$

式中，F, G, H, L, M, N 是材料常数，即屈服强度。它们规定材料塑性流动期间各向异性的程度。将材料常数 $F \cdots N$ 看作材料强度参数，则此判据就可用于复合材料。通过简单单轴加载试验就可确定强度参数 $F \cdots N$ 和实际强度 X, Y 和 S 之间的关系为

$$G+H=1/X^2 \qquad F+H=1/Y^2$$

$$F+G=1/Z^2 \qquad 2N=1/S^2$$

式中，Z 是 z 轴方向极限强度。因此，

$$2H=\frac{1}{X^2}+\frac{1}{Y^2}-\frac{1}{Z^2}$$

$$2G=\frac{1}{X^2}+\frac{1}{Y^2}-\frac{1}{Z^2} \tag{11-22}$$

$$2F=\frac{1}{X^2}+\frac{1}{Y^2}-\frac{1}{Z^2}$$

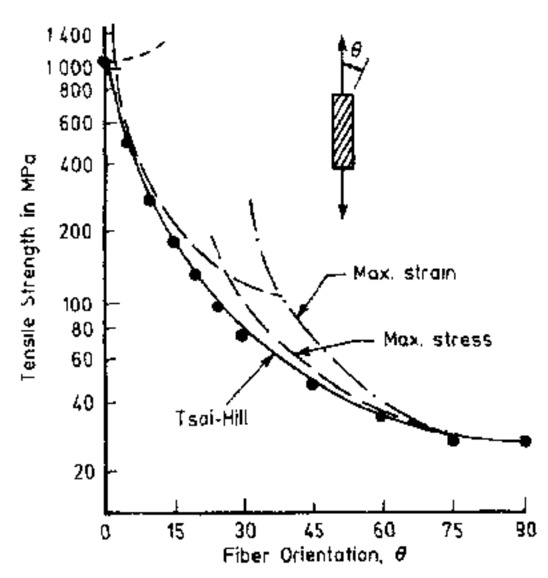


图 11-11 最大应力理论、最大应变理论和 Tsai-Hill 破坏判据的比较(Tsai,1968)

假设 $Y=Z$,即为平面应力状态($\sigma_z=\sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0$),Tsai 将 Hill 判据修改如下(Tsai,1968):

$$\frac{\sigma_x^2}{X^2}-\frac{\sigma_x\sigma_y}{X^2}+\frac{\sigma_y^2}{Y^2}+\frac{\sigma_{xy}^2}{S^2}\leq 1 \quad (11\text{-}23)$$

式(11-23)称为 Tsai-Hill 破坏判据。理论计算与实验结果的比较如图 11-11 所示(Tsai,1968)。它清楚地说明玻璃纤维增强塑料实验数据与 Tsai-Hill 破坏判据非常吻合。

• p. 508 •

11.3.2.4 二次方程破坏理论

此破坏判据由 Tsai 和 Wu(1971)提出,并在许多报告和杂志中公开发表。Tsai(1968)最早发表此模型的数学方程式。为了更熟悉此模型 Tsai 和 Wu(1971),Wu(1972)提出试验步骤细节,最佳试验测试方法和数学方程式。并予以推荐使用。

在应力空间中,非均质材料的 Tsai-Wu 破坏理论如下:

$$F_{ij}\sigma_i\sigma_j+F_i\sigma_i=1 \quad (11\text{-}24)$$

式中,F_{ij}和 F_i 为破坏理论有关的强度参数,σ_i 和 σ_j 为材料主轴方向应力分量

对于平面应力状态的正交各向异性材料,将(11-24)式假设为下列形式:

$$F_{xx}\sigma_x^2+F_{yy}\sigma_y^2+2F_{xy}\sigma_x\sigma_y+F_{ss}\sigma_s^2+F_x\sigma_x+F_y\sigma_y+F_s\sigma_s=1 \quad (11\text{-}25)$$

由材料强度确定材料强度参数,如下:

$$F_{xx}=\frac{1}{XX'},\ F_x=\frac{1}{X}-\frac{1}{X'}$$

$$F_{yy}=\frac{1}{YY'},\ F_y=\frac{1}{Y}-\frac{1}{Y'} \quad (11\text{-}26)$$

$$F_{ss}=\frac{1}{SS'},\ F_s=\frac{1}{S}-\frac{1}{S'}$$

为了保证破坏面与每个应力轴相交,F_{xy}应满足下列不等式:

$$F_{xx}F_{yy}-F_{xy}^2\geq 0 \quad (11\text{-}27)$$

由于通过实验确定 F_{xy}很困难,Tsai 引入无量纲参数 F_{xy}^*:

$$F_{xy}^*=\frac{F_{xy}}{\sqrt{F_{xx}F_{yy}}} \quad (11\text{-}28)$$

将各向同性材料 Mises 屈服判据广义化,Tsai 规定 F_{xy}^*为$-1/2$。详细情况见参考文献(Tsai 和 Hahn,1980)。

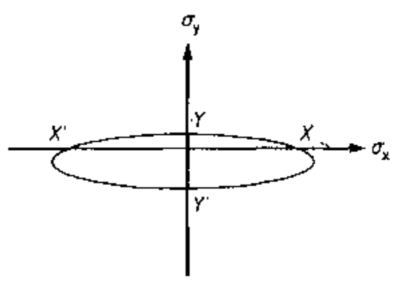


图 11-12 二次方程破坏判据构成的破坏包络图

二次方程破坏判据把各种应力之间相互作用数量化，并且运算方便，故它已得到广泛承认并应用于复合材料领域。图 11-12 表明二次方程破坏判据构成的破坏包络图。

偏轴和斜交铺层层板强度试验为评估破坏理论和机制提供了有用的信息。偏轴层板和斜交铺层层板试验结果与 Tsai-Wu 二次方程理论的比较如图 11-13 和图 11-14 所示(Kim，1981a)。

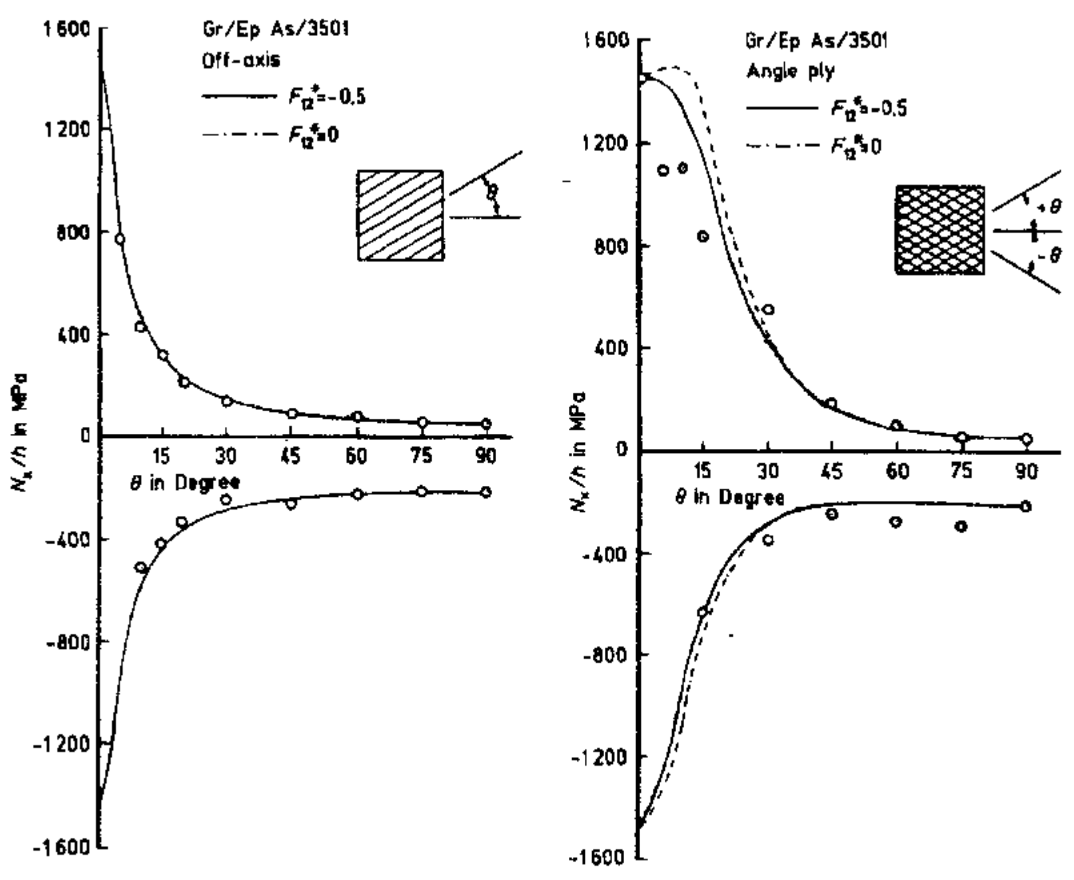


图 11-13 偏轴层板拉伸强度、压缩强度与纤维排布角关系

图 11-14 斜交铺层层板拉伸强度、压缩强度与纤维排布角的关系

· p. 509 ·

11.3.3 最先层破坏理论

由于复合材料固有的非均质性，比较薄弱的单层破坏总是使多向复合材料层板极限破坏提早发生，所谓最先层破坏(FPF)是承受载荷的层板内首先出现裂纹。发生 FPF 的外应力大小被单层的类型，单层组分性能，相邻层对它的约束以及单层内残余应力等所决定。应用破坏理论和计算各单层内各种应力，就可估算最先层破坏强度。各种应力可分为机械应力和加工残余应力，Pagans 和 Hahn(1976)提出的解析模型可计算因工艺过程带来的残余应力。此模型基本假设是材料在弹性范围内变化。

单层总应力 σ_i 和外加应力合力 N_i 及单层残余应力 σ_i^R 有关：

$$\sigma_i = Q_{ij}A_{ij}^{-1}N_i + \sigma_i^R \tag{11-29}$$

式中，Q_{ij}为单层比刚度，A_{ij}为层板比刚度。

注意上标“—1”是矩阵的逆阵。

• p. 510 •

单层残余应力 σ_i^R 计算式如下：

$$\sigma_i^R = Q_{ij}(e_j^0 - e_j^T) \tag{11-30}$$

式中，e_j^0 为无外应力时测出的中面应变，e_j^T 为无外应力时测出的单层热应变。

由经典层合板理论得出的层板热应变 e_i^0 如下：

$$e_i^0 = A_{ij}^{-1}N_i^T \tag{11-31}$$

式中，N_i^T 是热应变引起的等值应力合力，即

$$N_i^T = \int_{-h/2}^{h/2} Q_{ij}e_j^T \mathrm{d}z \tag{11-32}$$

式中，h 为层板厚度，z 为厚度方向坐标。

将(11-31)式代入(11-32)式，得到相应于单层残余应力为

$$\sigma_i^R = Q_{ij}A_{jk}^{-1}N_k^T - Q_{ij}e_j^T \tag{11-33}$$

表 11-1　最先层破坏应力(MPa)

(Kim 和 Hahn，1979)

层板类型	干试样		湿试样	
	理论值		实验值	
$[0/90_3]_s$	119	159	139	168
$[\pm45/90_2]_s$	79	73	84	69
$[0/\pm45/90]_s$	153	174	197	205

用合适的破坏理论和(11-29)式计算出总应力，然后计算出最先层破坏强度。实验数据与理论计算比较列于表 11-1 中。湿试样含水量约 1.4%。

11.3.4　极限破坏理论

外加载荷超过 FPT 载荷后，层板还有可能承受更大的载荷。多数层板，特别是含 0°单层层板在拉伸载荷下还有承受超过 FPT 载荷一直到完全破坏的能力。本节讨论拉伸载荷下多向层板极限破坏理论，或称最后层破坏理论。

11.3.1 节已讲到多数层板受载后表现累进型破坏。鉴于多向层板也有累进破坏特点，目前已有许多可靠估算多向层板面内强度方法的报道。研究方法分为层板最后层破坏前有损伤和无损伤两类。前者又分为计算强度时完全消除已损伤的单层和采用损伤函数两种。应用损伤函数法的主要障碍之一是强度计算过程太复杂。因此，只有了解损伤过程的特性及其对强度变化的影响，才能在计算式中引入损伤函数。

• p. 511 •

本节近似地以不考虑层板内有损伤作为例子，简单讨论层板极限强度理论。图 11-15 和图 11-16 是$[0_2/\pm\theta]_s$、$[0/90/\pm\theta]_s$ 和$[0/\pm\theta/90]_s$ 层板各单层破坏强度理论计算值与 θ 的关系(Kim，1981b)。图中虚线和实线分别是最先层破坏和最后层破坏理论计算值。图中每个点代表 10 到 11 个试样实验数据平均值。从两图可知，$[0_2/\pm\theta]_s$ 层板的实验数据与极限破坏理论(此时 0°层破坏)吻合较好。除了 $\theta=10°$和 15°外，理论计算值均低于实验数据。$\theta<30°$时，理论计算与实验结果吻合很好。$\theta>30°$时，随着 θ 角度的增加，理论计算和实验数据差异扩大。这个现象说明，$\theta<30°$时，$[0_2\pm\theta]_s$ 层

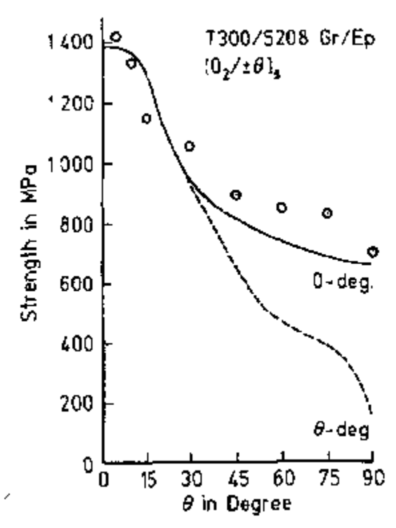


图 11-15　面内拉伸强度计算值与试验数据的比较。实线和虚线分别为 0°和 90°单层估算的强度

板先累积破坏，即偏轴层不会在最后层破坏前发生破坏。另一方面，$\theta>30°$偏轴层破坏先于层板最后层破坏。根据强度理论也显示它估算的$[0_2/\pm\theta]_s$类层板偏轴层($\pm\theta$)破坏强度偏低。尽管许多裂纹扩展到偏轴层，但$[0_2/\pm\theta]$层板实测强度大于理论计算值，说明$\theta>60°$时，偏轴层内横向裂纹不影响$[0_2/\pm\theta]$类层板的拉伸强度。

图 11-16 表明尽管$[0/90/\pm\theta]_s$和$[0/\pm\theta/90]_s$类层板理论强度相同，但$\theta<45°$时，两者实测强度显然有区别。两类层板如果最后破坏时才出现层间脱粘，则实测强度和 0°层理论计算值吻合，否则实测强度明显小于 0°层理论计算强度。

· p. 512 ·

已经应用二次方程破坏理论和层合板理论估算多向层板面内拉伸强度。极限强度理论在分析计算过程中假设多向层板内强度最大的单层破坏，则多向层板完全破坏，忽略了层间应力的作用和层板完全破坏前已有横向裂纹。从不同类型的 T300/5208 环氧层板的实验结果发现，除了自由边脱粘的层板外，实验数据与理论估算非常接近。自由边脱粘实际上降低层板的承载能力。实验结果还表明，横向裂纹对所研究的类型层板强度影响不明显。极限强度理论的优点是既简便又迅速地估算多向层板面内拉伸强度。

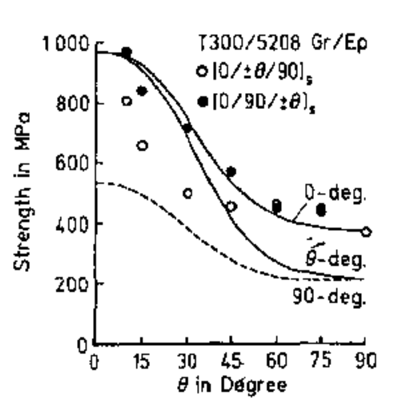


图 11-16 面内拉伸强度计算值与试验数据的比较。显示两种叠层次序层板 90°，θ 偏轴层和 0°单层估算的强度

11.3.5 自由边效应

人们一直把层间脱粘看作是复合材料层板破坏主要模式之一。加载下层板层间脱粘区的增多将降低层板的强度和刚度。O'Brian(1981)，Kim(1983)论述了层间脱粘对层板的负面作用。研究工作表明在平面单轴向载荷下，复合材料层板自由边存在层间应力(Pipes

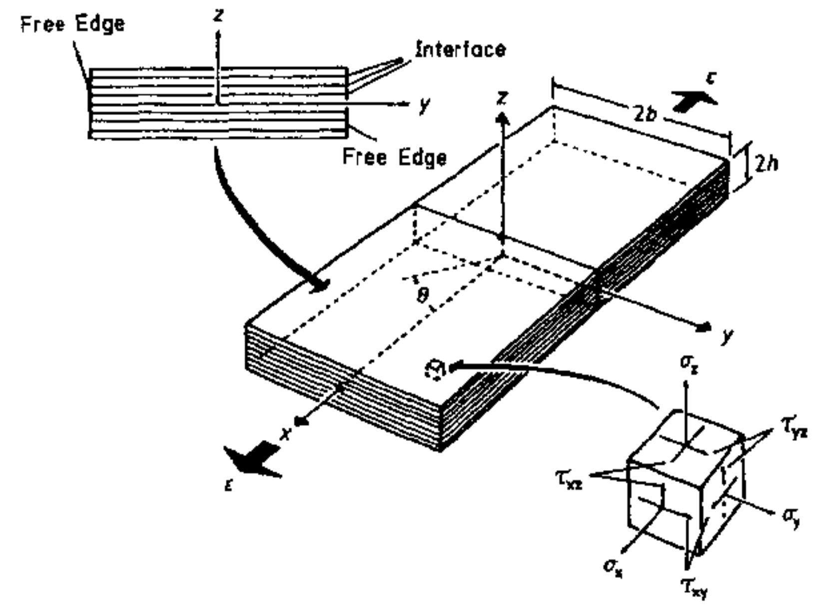


图 11-17 研究自由边效应模型

和 Pagano,1970;Pagano 和 Rybicki,1974,Pagano 和 Soni,1983)。图 11 17 阐明轴向载荷下层板自由边区域的应力状态。由于层间应力、拉伸正应力对层间脱粘的萌生和生长起了重要作用,所以人们对层间应力性质(拉伸或压缩)和测定已经进行了广泛的研究。

• p. 513 •

层间脱粘使层板强度降低量随脱粘面积和载荷类型的不同而变化。表 11-2 列出四种不同叠层次序的准各向层板拉伸强度。前三种叠层次序的层板完全破坏前都有相当多的层间脱粘。第四种层板$[0/90/\pm45]_s$则没有层间脱粘,它的极限强度比前三种大。为了防止层间脱粘,可将层板自由边增强。这样前三种层板极限强度有明显的提高,与$[0/90/\pm45]_s$层板极限强度几乎相等。也就是说所有自由边增强的层板强度相同。图 11-18 是层间脱粘对$[0/\pm\theta/90]_s$和$[0/90/\pm\theta]_s$层板面内拉伸强度与θ的函数关系(Kim,1981b)。图中实线代表理论估算值。理论分析时假设层板在一定的外加应力下,如果强度最大的单层破坏,则认为层板也完全破坏,而不考虑加载过程中层板的损伤。为了得到图中的实线,用层板理论计算指定层板中每个单层面内应力分量。然后把二次方程失效判据应用于相应的单层。图中三角形和圆形符号分别代表$[0/90/\pm\theta]_s$和$[0/\pm\theta/90]_s$层板的实验数据。$\theta<45°$时,$[0/\pm\theta/90]$层板有大量的层间脱粘,其破坏时的应力比$[0/90/\pm\theta]$层板低得多。但是自由边增强后,$[0/\pm\theta/90]_s$层板(图 11-18 中黑点)强度有很大的提高,几乎与$[0/90/\pm\theta]$层板强度相等。注意这两种层板一直到完全破坏才出现层间脱粘,且它们的实验数据与理论估算非常接近。不带 0°单层的层板,其强度的降低更为明显。图(11-19)是硼/环氧交叉叠层$[\pm30]_s$层板的理论估算和实验结果的应力-应变关系的对比(Pipes 等,1973)。从图中可看到两者非常接近。但是实际强度大约是理论估算的 1/2。两者差异的主要原因是在+30/−30 界面处有较大的层间剪切应力。石墨/环氧$[\pm30/90]_s$层板也有类似的情况(Kim,1986)。压缩载荷下,层间脱粘效应比拉伸载荷更为严重。屈曲是压缩载荷下有层间脱粘的层板破坏的主要模式。带有层间脱粘的层板受到压缩载荷时,层间脱粘

表 11-2 四种不同层合顺序准各向同性层板的拉伸强度

叠层次序	原始未增强试样		增强试样[a]
	层间脱粘阈值 (MPa)	极限强度 (MPa)	极限强度 (MPa)
$[0/\pm45/90]_s$	350	446	577
$[\pm45/0/90]_s$	270	431	572
$[\pm45/90/0]_s$	370	198	576
$[0/90/\pm45]_s$	无脱粘	573	585

[a]增强试样中不出现层间脱粘。

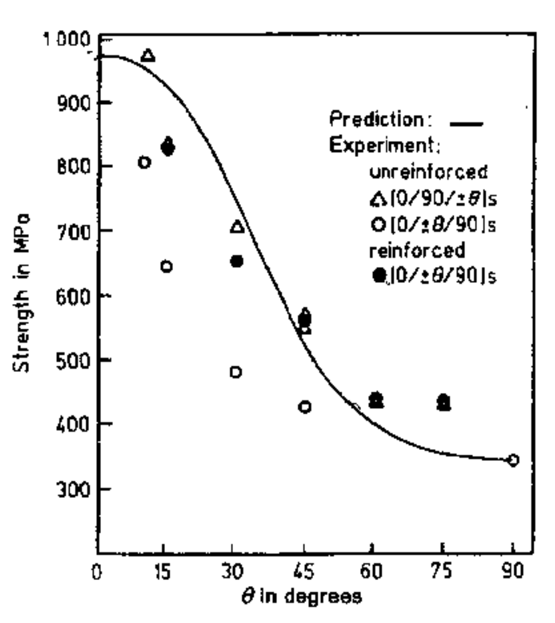


图 11-18 T300/5208 环氧准各向同性层板极限强度理论估算值与实验结果的比较

• p. 514 •

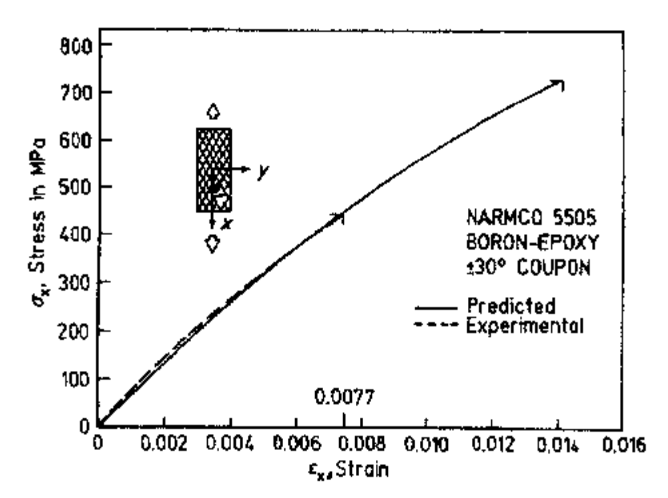


图 11-19 硼/环氧[⊥33°]，层板理论和实验应力-应变关系的比较(Pipes 等，1973)

区发生屈曲如图 11-20 所示(Whitcomb)。屈曲引起层间脱粘前端(裂纹尖端)处高的层间应力集中。继续增加载荷，使屈曲面积增加到临界尺寸时，引起层板整体失稳或者崩溃。一般载荷大大低于无损伤材料压缩强度或层板稳定性时，会出现屈曲破坏。若干在断裂判据或应变能释放速度基础上建立的解析模型可预测层曲扩展和不同参数对层间脱粘扩展的影响(Chai，1981；Whitcomb，1984；Donaldson，1987)。由于问题的复杂性，影响参数又很多，如层板脱粘区几何形状、屈曲层厚度、断裂判据、高度非线性变形、层板类型(铺层次序)、脱粘是一维还是二维扩展，多重层间脱粘、层板刚度和韧性等，因此这些模型目前尚未被广泛采纳。

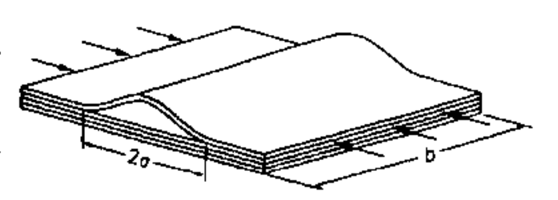


图 11-20 复合材料单层屈曲穿过试样宽度示意图

• p. 515 •

11.3.6 带缺口复合材料层板强度

层板构件中如有孔或裂纹等不连续体缺口将引起缺口周围应力集中。高的应力集中造成层板局部失效。各向异性板的应力集中问题比各向同性板更为复杂。研究任何形状各向异性均质板因开孔而强度减弱和棱边受力作用而变形如图 11-21 所示。与平板尺寸相比圆孔尺寸很小，所以问题变得简单。假设平板无限大，则不考虑有限宽度效应。遗憾的是大部分平板宽度都是有限的，需要进行有限宽度修正。由于各向异性材料有限宽度问

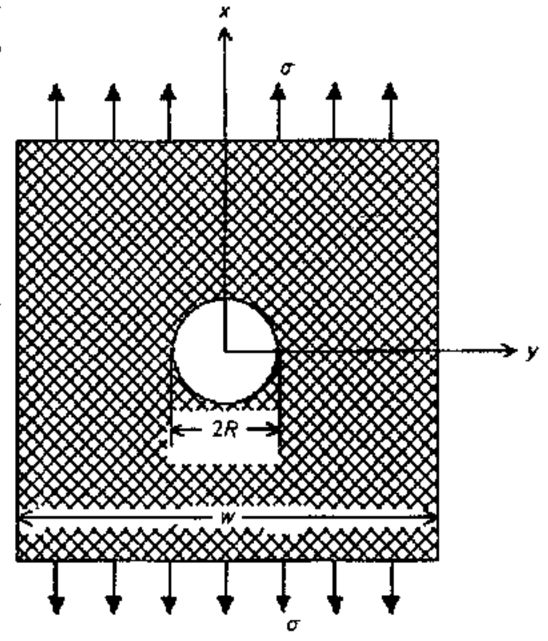


图 11-21 带圆孔平板受轴向拉伸作用

题研究尚不充分，许多作者采用修正各向同性材料方法研究各向异性材料，因而带来某些误差。

和各向同性材料不同，即使缺口棱边应力集中与缺口大小无关，实验结果表明带缺口的各向异性材料平板断裂强度与缺口大小有关。这个现象称之为各向异性材料缺口尺寸效应。许多作者研究了缺口尺寸效应问题。研究的途径有两种，即线弹性断裂力学(LEFM)(Waddoups 等，1971；Cruse，1973)和应力判据(Whitney 和 Nuismer，1974)两种概念。在先进复合材料领域广泛采用 Whitney 和 Nuismer 研究的模型预测带孔或直裂纹复合材料层板强度。

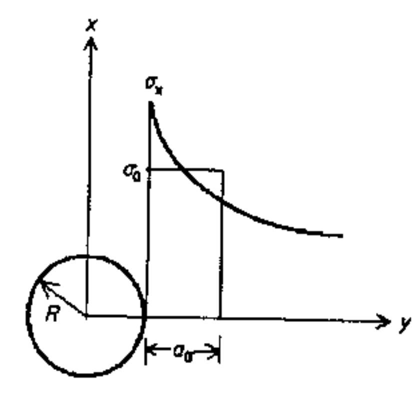


图 11-22　圆孔周围应力分布

无限长正交各向异性板内有一个半径为 R 的圆孔，如图 11-21 所示。如果平行 x 轴无限远处施加均匀应力 σ，则 y 轴上应力 σ_x 可用下列公式估算(Patterson，1974)。

$$\sigma_x(y,0)=\frac{\sigma}{2}\left\{2+\left(\frac{R}{y}\right)^2+3\left(\frac{R}{y}\right)^4-\right.$$
$$\left.-(K_T^\infty-3)\left[5\left(\frac{R}{y}\right)^6-7\left(\frac{R}{y}\right)^8\right]\right\},\ y>R \tag{11-34}$$

式中，K_T^∞ 是无限宽板正交各向异性应力集中系数，用下式计算：

$$K_T^\infty=1+\sqrt{\frac{2}{A_{11}}\left(\sqrt{A_{11}A_{22}}-A_{12}+\frac{A_{11}A_{22}-A_{12}^2}{2A_{66}}\right)} \tag{11-35}$$

式中，A_{ij}是由层合板理论计算的面内层板刚度。下标 1，2 分别为 x 轴和 y 轴方向。

· p. 516 ·

Whithney 和 Nuismer(1974)提出平均判据已被广泛地采纳并用于计算带缺口复合材料层板强度。图 11-22 示意此理论。平均应力判据假设：当离孔距离 a 内平均应力 σ_x 达到无缺口层板拉伸强度则发生破坏，即

$$\frac{1}{a_0}\int_R^{R-a_0}\sigma_x(y,0)\mathrm{d}y=\sigma_0 \tag{11-36}$$

将式(11-34)代入(11-36)，得带缺口层板与无缺口层板强度比

$$\frac{\sigma_N^\infty}{\sigma_0}=\frac{2-(1-\xi_1)}{2-\xi_1^2-\xi_1^4+(K_T^\infty-3)(\xi_1^6-\xi_1^8)}, \tag{11-37}$$

式中，$\xi_1=R/(R+a_0)$，σ_N^∞ 为带缺口无限宽层板强度。

如果缺口是中心裂纹，裂纹长 $2c$，Whitney 和 Nuismer(1974)提出的强度比为

$$\frac{\sigma_N^\infty}{\sigma_0}=\sqrt{\frac{1-\xi_2}{1+\xi_2}} \tag{11-38}$$

式中，$\xi_2=c/(c+a_0)$。

· p. 517 ·

图 11-23 和图 11-24 是石墨/环氧准各向同性层板按式(11-37)和式(11-38)计算结果与实验数据的比较(Whitney 和 Nuismer，1974)。图中实线是 $a_0=3.81$ 的理论预测值，黑

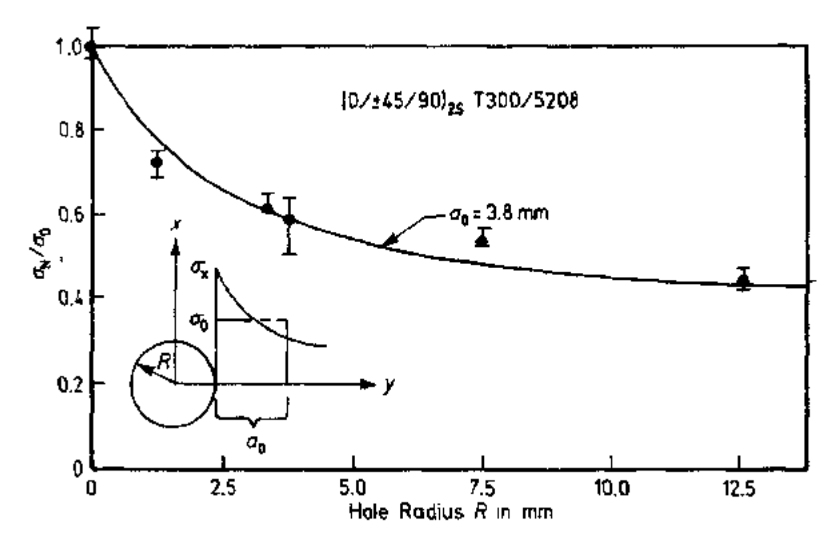


图 11-23　带圆孔[0/±45/90]$_s$层板破坏理论与实验结果比较(Whitney 和 Nuismer,1974)

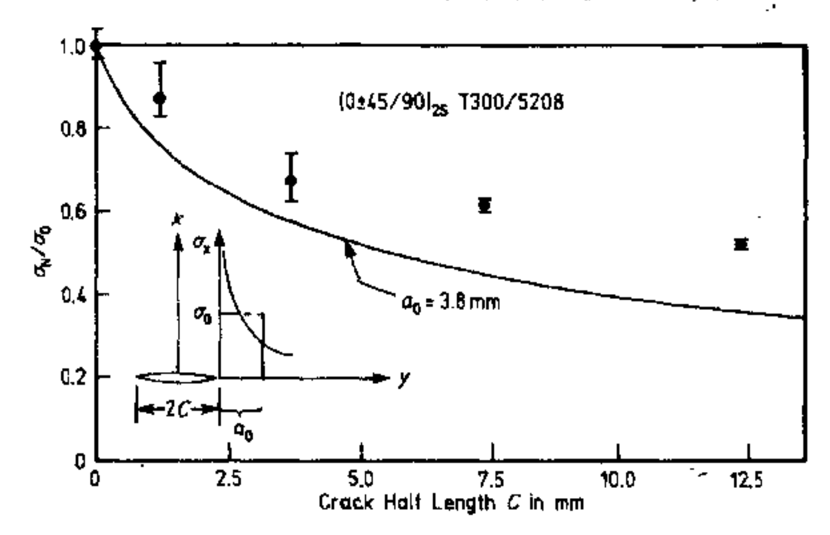


图 11-24　带中心裂纹[0/±45/90]$_s$层板破坏理论与实验结果比较(Whitney 和 Nuismer,1974)

点是实验数据。从实测的带缺口层板强度 σ_N,并用下列关系式可获得无限宽带缺口平板缺口强度下降量为

$$\sigma_N^{\infty} = \frac{K_T}{K_T^{\infty}}\sigma_N \tag{11-39}$$

式中,K_T/K_T^{∞} 是有限宽度修正系数,其近似计算公式(Patterson,1974;Paris 和 Sih,1965)如下:

缺口为圆孔:$K_T/K_T^{\infty} = \dfrac{2+(1-R/w)^3}{3(1-2R/w)}$　(11-40)

缺口为裂纹:$K_T/K_T^{\infty} = \sqrt{(w/\pi \cdot c)\tan(\pi c/w)}$　(11-41)

由(11-37)式和(11-38)式可预测层板实测强度的趋势。增大孔尺寸,则降低层板强度。它也清楚表明,如果一体系各种层板的特征距离 a_0 保持不变,则大大提高此模型的实用性。否则,它的实用性明显下降。Tai 和 Rim(1991)发现只要层板主导破坏模式(纤维破坏为主,或者基体破坏为主)不变,通常特征距离 a_0 保持不变。

11.4 试验方法

11.4.1 组分材料

11.4.1.1 纤维

本节描述测定增强体纤维拉伸强度和拉伸模量的方法。从产品开发、质量控制、组分材料选择、复合材料设计和应力分析等角度上来看都要求正确测定增强体纤维拉伸力学性能。通常测定纤维拉伸性能的方法有单丝法和浸渗树脂的束丝法。试验方法详情见ASTM标准。D3379-75适用于单丝法，D4018-81适用于束丝法。有时也可从实验测到的单向复合材料层板强度用(11-4)式计算纤维强度(见11.2.1节)。

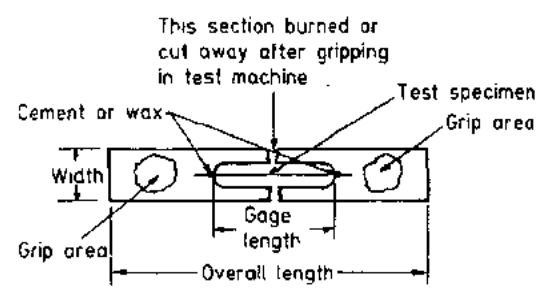


图11-25　典型试样安放方法(ASTM，1987)

单丝法广泛地用于测定各种纤维的拉伸强度、模量和断裂应变。从一束纤维中抽出一根纤维，将它置于纸质样加强片上，如图11-25所示(ASTM，1987)。操作时必须特别小心，避免纤维产生任何肉眼可见的损伤。用粘结剂(有时用腊)将纤维两端贴在纸质试样片上。推荐的试样标距是大于纤维直径2000倍，一般为25mm。试样夹紧后，剪去试样片两侧的中间部分。用下列公式计算纤维拉伸强度和模量。

• p.518 •

纤维拉伸强度　　$X_f = P/A$　　(11-42)

纤维拉伸模量　　$E_f = L/A(U_t/P - U_s/P)\cdots$　　(11-43)

式中，P 为纤维断裂时载荷，A 为纤维截面积，L 为标距，U_t 为总位移，U_s 为试验系统位移。

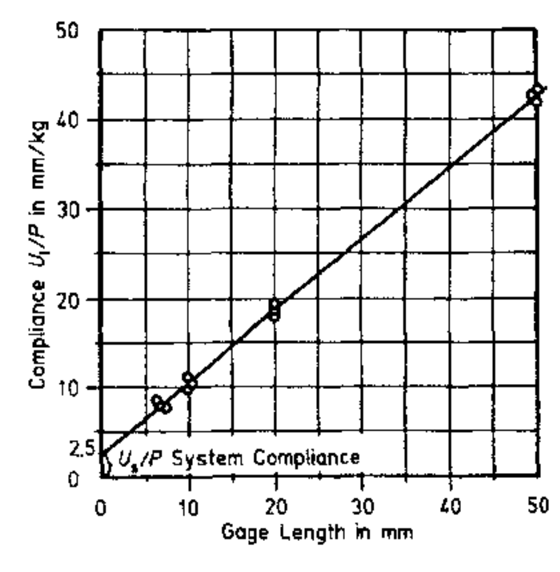


图11-26　系统柔度标定方法(ASTM，1987)

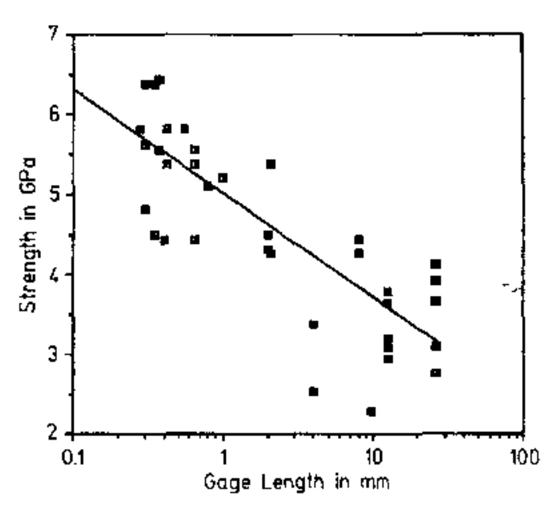


图11-27　拉伸强度与标距关系，直线代表数据的线性拟合

有许多测量纤维截面积的方法，例如激光衍射、显微镜法等。试验系统柔度 U/P 是通过测定几种不同标距的试样强度后确定，如图 11-26 所示。激光伸长仪可以相当精确地直接测出试样应变。用此法测出的纤维强度与试样标距的关系如图 11-27 所示(Kim, 1986)。

· p. 519 ·

束丝法是将合适的树脂粘结剂浸渗入纤维束内，广泛用于纤维产品。浸渗树脂的目的是树脂固化后，使纤维束有足够的机械强度，并制成刚性试样。试样中每根单纤维都承受均匀的载荷。如果浸渗树脂和纤维比例过高或过低，都会给试验带来误差。试样内有若干根纤成丝束，总长度一般为 330mm，两端有或没有特制的树脂浇铸加强片，标距 152mm。图 11-28 是带加强片试样的外形(ASTM，1987)。一般用伸长仪测量试样的应变。有时也以试验机横梁位移计算弹性模量。用(11-42)式和(11-43)式计算试样强度和模量，用单位长度的干纤维束重量(g/m)除以干纤维束密度(g/m³)来获得纤维截面积(A)。

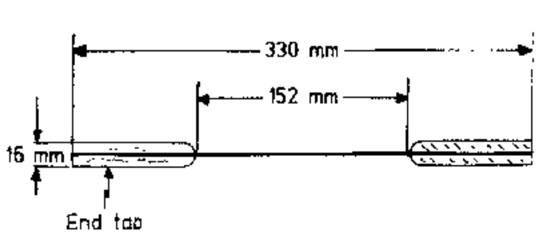
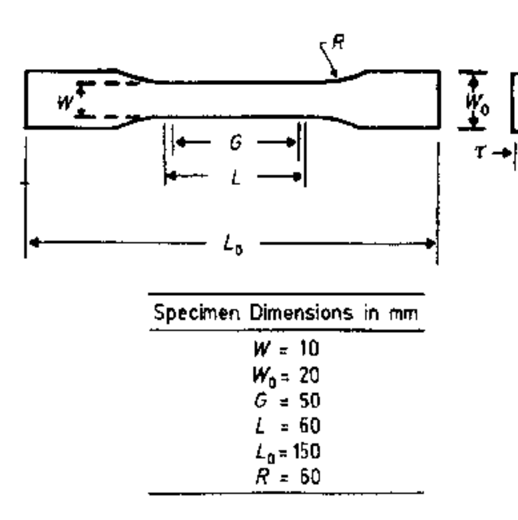


图 11-28 带树脂浇铸加强片的束丝拉伸试验试样(ASTM，1987)

11.4.1.2 基体

采用板状或模铸棒状试样测定基体的拉伸强度、模量和断裂应变，如图(11-29)所示(ASTM，1987)。试验方法详细情况见 ASTM 标准。ASTMD638M-84 适用于厚板试样(1.0—10.0mm)，ASTMD638-72 适用于薄板试样(<1.0mm)。

由于应变速率主要取决于加载速度。因此，应用时对试验结果应作细致分析。可以采用伸长仪或应变片测量应变。如果要测泊松比，则可将应变片垂直于载荷方向粘贴在试样上测量横向应变。测量塑料和复合材料应变时的特别注意事项见 11.4.2.1 节。



Specimen Dimensions in mm
$W = 10$
$W_0 = 20$
$G = 50$
$L = 60$
$L_0 = 150$
$R = 60$

图 11-29 树脂拉伸试样

· p. 520 ·

11.4.1.3 界面结合或纤维-基体粘结

测量界面结合强度方法很多，最常用的是纤维拔出法。它已广泛用于玻璃纤维复合材料，但它不能用于石墨纤维复合材料。主要原因是石墨纤维太脆，通常纤维尚未拔出就已断裂。为了克服此缺点，Drzal 等(1980)研究出直接测量法，即将一根纤维包埋在哑铃型树脂试样内，如图 11-30 所示。试样受拉力时，通过纤维-基体界面剪切力将外加拉力传递到纤维。纤维轴向应力分布从纤维两端逐渐增大到纤维断裂应力 σ_f，如图 11-31(a)所示。在

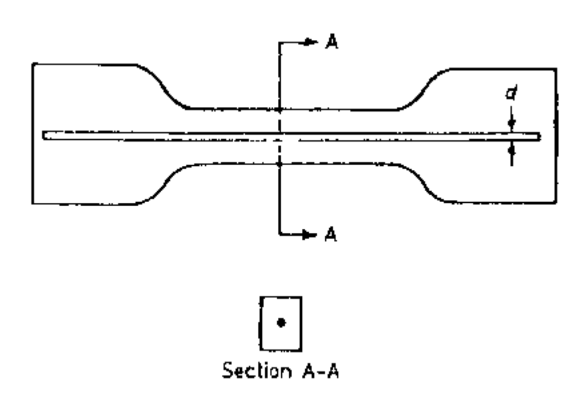


图 11-30　单纤维界面剪切试样示意图(Drzal 等,1980)

纤维缺陷处因其应力最大面断裂。继续施加载荷,纤维断裂重复出现,一直到残留纤维的长度等于或小于临界长度[图 11-31(c)]。测出临界长度 l_c,用下列公式计算界面平均剪切强度 τ:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2}\left(\frac{d}{l_c}\right) \qquad (11\text{-}44)$$

用偏光显微镜测量纤维临界长度。检测方法细节见参考文献(Drzal 等,1980)。

本书第 6 章更深入讨论界面力学性能。

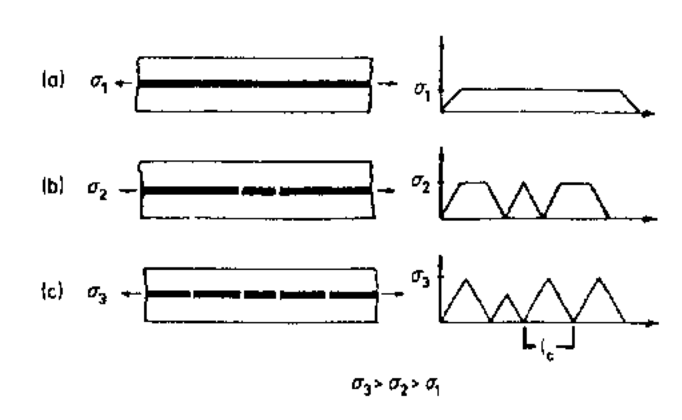


图 11-31　界面剪切强度试样中纤维断裂和应力分布
(a)在低应力状态下,(b)纤维在瑕疵处破断,(c)达到临界长度后

11.4.2　层板

11.4.2.1　拉伸

· p. 521 ·

单轴向拉伸试验是确定材料技术规范,结构部件的筛选、研究、开发和设计等材料数据最基本方法。单向和织物复合材料检测的项目是 E_x, E_y, ν_{xy}, x 和 y。多向对称层板检测的项目是 E_1, ν_{12}和层板拉伸强度。现在广泛采用直条等截面两头粘贴加强片的试样。图 11-32 是 ASTMD3039-76 标准推荐的试样几何形状及尺寸。一般用织物或正交 E 玻璃/树脂和铝板作加强片。90°试样不需贴加强片。加强片和试样粘结剪切强度、复合材料拉伸强度决定了加强片的长度,其范围为 25—38mm。加强片的厚度与试样厚度有关,一般在 1.5—2.5mm 之间。建议使用高延伸率且符合环保要求的粘结剂。加强片和试样表面先用砂纸预处理,再用丙酮清洗表面。推荐用水冷镶装金刚石锯片刀切割试样。用它加工

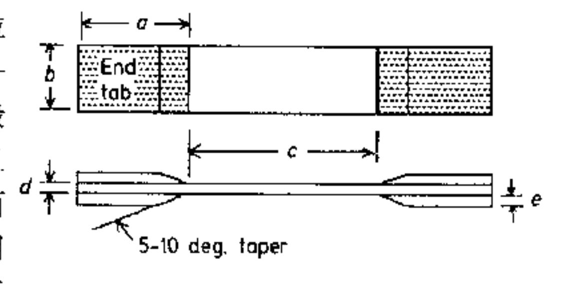


图 11-32　拉伸试样

的试样边缘光滑平整，表面无刀痕。试样平行度应在 0.125mm 以内。

一般测试程序如下：在试样不同部位测出宽度和厚度，取其中最小一组尺寸计算试样截面积。为了提供足够的横向压力防止试样打滑，采用带齿形夹片的楔形夹头(经常保持齿面清洁)。

采用应变片检验试样对中性，应变片安装如图 11-33 所示。推荐试验采用恒应变控制，应变速率为 $16.7\times10^{-6}-33.7\times10^{-6}$ s^{-1}。也可采用相当于上述应变速率的横梁恒位移速度或恒加载速度控制。试验过程中用伸长仪或电阻应变片测量应变。伸长仪长 12.5 或 25mm，电阻应变片长 3.3～6.5mm，电阻为 350Ω 或 120Ω。建议采用制造商推荐的应变片安装方法和粘结剂。采取保护措施防止因应变片和粘结剂的引入提高试样的刚性，这种情况常常发生在某些低密度复合材料，如碳-酚醛树脂复合材料。与常规各向同性材料相比，应变片与试样不对中给各向异性材料带来更为严重的问题。为了减少热量的产生，要求用低电压应变片。推荐采用 1V 电压。

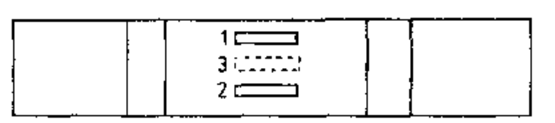


图 11-33　检验试样对中性，3# 应变片贴在背面，要求：$|[\varepsilon_3-(\varepsilon_1+\varepsilon_2)/2]/\varepsilon_1|\leqslant 0.05$，和 $|(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/\varepsilon_1|\leqslant 0.05$

• p. 522 •

弯曲试验

弯曲试验是质量控制和材料规格检验的手段，不是取得设计数据的试验。用弯曲试验测定纤维表观强度和均质复合材料和聚合物材料的杨氏模量。由于试样中应力状态很复杂，多向复合材料层板弯曲试验强度和模量的解释并不单一。常用的三点弯曲和四点弯曲试验如图 11-34 和图 11-35 所示。三点弯曲试验主要用在破坏挠度相对小的材料，其强度和模量计算如下：

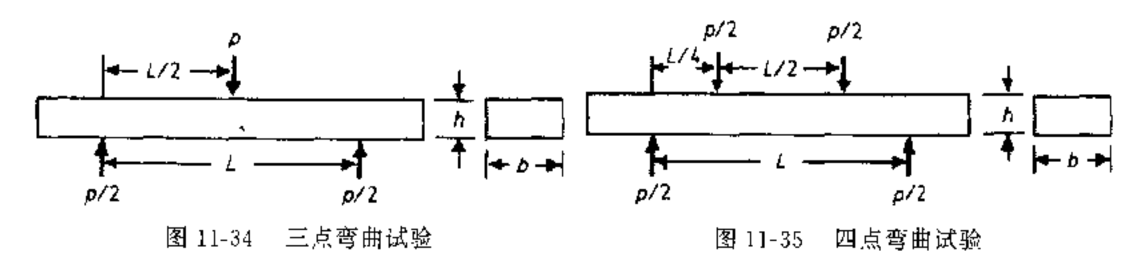


图 11-34　三点弯曲试验　　　　图 11-35　四点弯曲试验

$$X=\frac{3PL}{2bh^2} \tag{11-45}$$

$$E_x=\frac{PL^3}{4bh^3\delta} \tag{11-46}$$

式中，δ 为试样中点挠度。

四点弯曲试验主要用在大挠度材料，其强度和模量计算如下：

$$X=\frac{3PL}{2bh^2} \tag{11-47}$$

$$E_x=\frac{11PL^3}{64bh^3\delta} \tag{11-48}$$

弯曲试验期间试样被弯曲一直到破坏，其挠度不应大于跨距的10%。挠度大于10%时必须加修正系数。加载压头和支架头部是圆柱体形状。支架头直径一般大于6.4mm以减少局部压痕和应力集中。由于有支撑点，许多先进复合材料弯曲试验不可能完全消除压痕。跨距与试样厚度比(L/h)与材料拉伸强度和层间剪切强度之比有关。合理L/h比的规则见本书11.4.2.6节。对于复合材料层板，推荐的L/h值是16，23，40，60。当L/h比较小时，剪切变形会影响表观模量。测量弯曲模量时，推荐$L:h=60:1$。

11.4.2.2 压缩

压缩试验是测定材料的压缩弹性常数和强度。众所周知，正确、可靠、重复性好测量单向复合材料压缩强度是极其困难的，原因是单向复合材料有很强的各向异性。试验方法和步骤对检测数据非常敏感。载荷稍有偏心就会造成试样过早屈曲，而不是固有的压缩破坏。为了测出真实的压缩强度，许多作者研究了多种压缩试验装置，逐渐形成多种测试技术，有关情况见参考文献。

无论是在试样端部直接施加压缩载荷，还是按ASTMD3470标准施加剪切载荷，加载方法明显地影响压缩强度和破坏模式。在试样端部直接加载会压碎试样端部且在比材料压缩强度低得多的应力时发生纵向劈裂。为了克服此缺点，通常采用剪切载荷。剪切载荷为测定复合材料压缩强度提供最有吸引力和最可行的手段。ASTMD3410标准最广泛地用于测定复合材料压缩强度。它既可用Celanese夹具，也可用IITRI夹具。这两种夹具适用于试样标距小于12.6mm，主要用在0°，90°和正交复合材料层板。图11-36示出Celanese夹具和试样。不同材料试样的厚度推荐如下：

硼纤维复合材料1.5—2.0mm；

石墨纤维复合材料1.5—3.0mm；

玻璃纤维复合材料3.2—4.0mm。

• p. 523 •

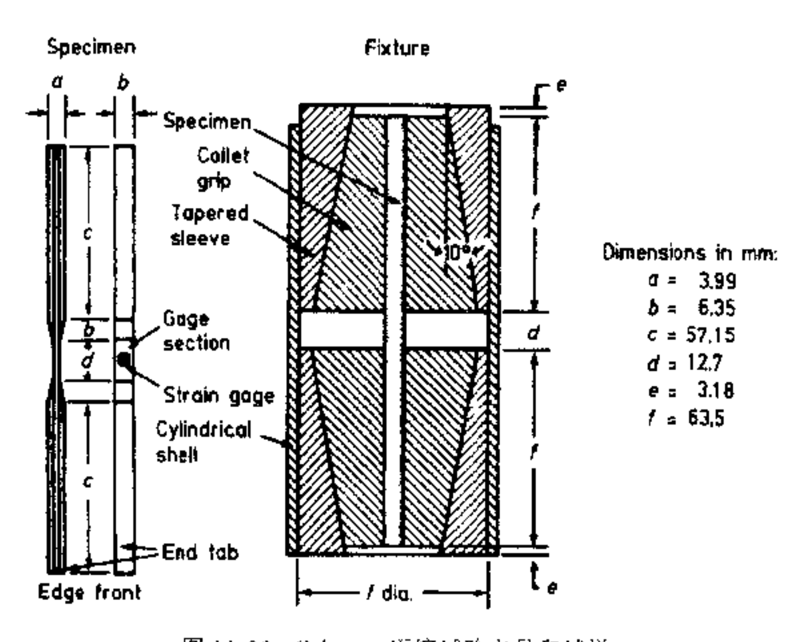


图11-36 Celanese压缩试验夹具和试样

用 Euler 圆柱屈曲公式可计算试样厚度。长度为 L 的两端插销钉的圆柱体临界屈曲载荷为

$$P_{\text{critical}} = \pi^2 EI/L^2 \tag{11-49}$$

两端固定的圆柱体临界屈曲载荷是两端插销钉圆柱体的四倍。

将安装好试样的夹具放在试验机两横梁之间，然后施加压缩载荷。为了减小载荷的偏心，一般在其中一横梁上装置球形支座。短标距试样可能出现意料不到的现象。测量压缩弹性常数和强度可能会有端部效应。这种测试方法不能用在带偏轴层片的层板，也不能用在拉-压疲劳试验，原因是试样在夹头部位破坏而不是在标距内。

由于试样(Celanese 和 IITRI)与载荷不对中将造成不稳定性，试样常常出现过早破坏。为了克服不稳定性，SACMA(先进复合材料和器件承制协会)提议改进 ASTMD695 标准。ASTMD695 规定的试样标距是 5mm。试验出现端部效应与如此短的标距有很大的关系，而且短试样也有不稳定性问题。此外，用上述技术做压缩试验的缺点是试样一般断在夹头处而不是在标距范围内。

由于上述原因，试验测出的极限破坏应力可能不代表真实压缩强度。最近研究了一种有发展前途的小型夹心试样测试方法(Craslo 和 Kim，1990)。夹芯试样的芯部不是常规的蜂窝而是实心树脂，类似于复合材料基体。试样的几何形状和尺寸(除厚度外)都按照 ASTMD3140 标准。用 IITRI 压缩夹具，根据混合律计算夹芯外层复合材料压缩应力如下：

$$X' = \frac{1}{V_1}(\sigma_a - \varepsilon_a E_2 V_2) \tag{11-50}$$

· p. 524 ·

式中，V 为体积分数，σ 为应力，E 为弹性模量。下标“a”，“1”，“2”分别代表夹芯试样、夹芯外层(复合材料)和夹芯芯部。

夹芯试样和 ASTMD3410 标准试样(全复合材料)压缩强度的比较列于表 11-3 中。夹芯试样压缩强度明显大于 ASTM 标准试样压缩强度，且与拉伸强度相当，夹芯试样测试方法最明显的优点是小型夹芯试样没有因失稳造成过早破坏，大多数试样都在标距内断裂。详细内容可见参考文献(Crasto 和 Kim，1990)。

表 11-3 夹芯试样和全复合材料试样压缩强度的比较

材料	纤维体积分数(%)	小型夹芯试样(MPa)	全复合材料试样(MPa)
S-glass/1034	60	2284	1400
AS-4/3501-6	62	2020	1280
AS-4/PEEK	57	1573	1100

11.4.2.3 剪切试验

现在有许多方法能有效地检测面内剪切模量、面内剪切强度和层间剪切强度。

$[\pm45]_s$ 试样

这是一种简单的试验方法，试验步骤和拉伸试验相同。图 11-37 表示试样形状和两个应变片的位置。由测到的纵向和横向应变，

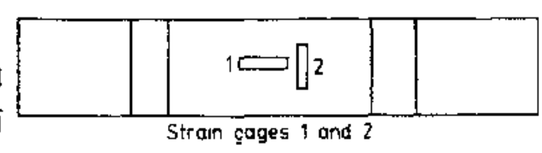


图 11-37 $[\pm45]_{2s}$试样面内剪切试验

按下列式子推导出剪切强度 S 和剪切模量 E_s：

$$S = p/2bd \tag{11-51}$$

$$E_s = \sigma_s/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \tag{11-52}$$

式中，P 为破坏时载荷，b 为试样宽度，d 为试样厚度，σ_s 为剪切应力，ε_1 为纵向应变，ε_2 为横向应变。

经典层合板理论指出，剪切试验时试样处于组合应力状态而不是纯剪切应力状态。但是$(\pm45)_s$试样试验数据与纯剪切状态的圆筒弯扭试样的数据对比性好。此外，$[\pm45]_s$法还可用相对便宜的等截面条形试样、传统的试验方法和不需任何特殊装置等优点。剪切试验中常常出现非线性应力-应变关系。因此，对剪切强度的解释要小心和正确判断。

· p. 525 ·

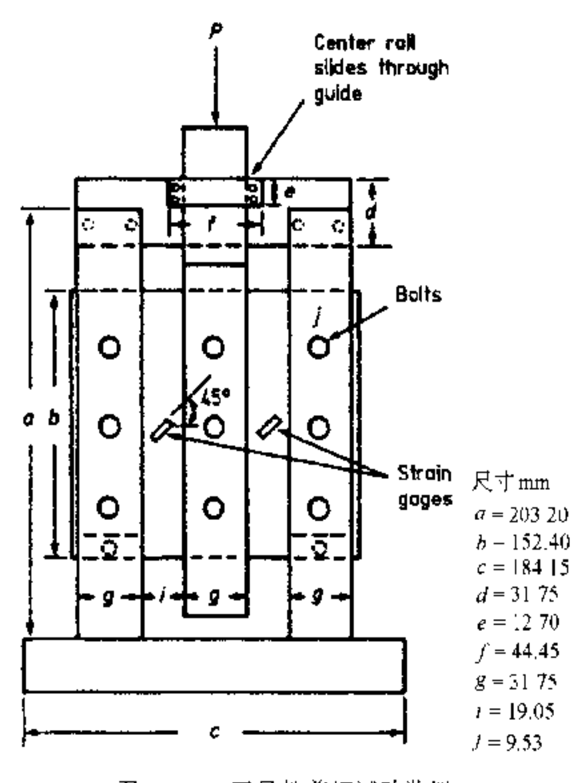


图 11-38　三导轨剪切试验装置

导轨剪切

导轨剪切试验是将长方形平板试样放在两条导轨或三条导轨夹具内。三导轨装置如图 11-38 所示。分析载荷和应变片的数据如下：

$$\sigma_s = \frac{P}{2A} \tag{11-53}$$

$$\varepsilon_s = 2\varepsilon_{45} \tag{11-54}$$

$$E_s = \sigma_s/\varepsilon_s \tag{11-55}$$

式中，$A=bh$（b 是长度，h 是厚度）。

对导轨剪切试验有下列建议：夹具孔应钻得大些，防止螺栓拧紧后产生应力。将砂纸或布粘贴在导轨上有助于夹紧试样。用碳化物钻头钻试样孔，孔应比螺栓大些。每个螺栓施加 7—70Nm 扭矩且逐个均匀拧紧螺栓。先用手拧再用固定扳手拧紧，经过两至三个循环才拧紧全部螺栓。除非有其它规定，加载速度为 1—1.5mm/min。采用预载-卸载方法使压头和导轨对中。在压头与中心导轨之间放球形支座可以改善对中性。单向层板纤维排列方向平行或垂直于导轨纵向轴。纤维垂直于导轨轴试样的剪切强度比平行的试样大。由于局部应力集中，平行试样总在导轨角部处开始破坏。

Iosipescu 试验

加载后试样缺口尖端之间只产生剪切应力，无弯矩和正应力。如图 11-39 所示（Adams 等，1990），由两个力偶产生两个反向力矩达到剪切试验目的。在这种加载方式下，试样中间部份剪切应力 σ_s 为常数，计算如下：

$$\sigma_s = \frac{P}{wt} \tag{11-56}$$

• p. 526 •

式中，t 是试样厚度。通过剪切夹具得到剪切载荷，剪切夹具在试验过程中能阻止试样两端旋转，目前该方法有多种不同的试样和夹具。

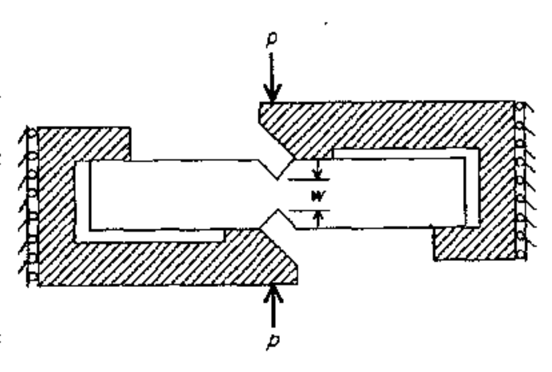


图 11-39 Iosipescu 剪切试验加载装置示意图

10°偏轴试验

10°偏轴单向拉伸试验已经用于测定连续纤维增强复合材料面内剪切性能，此法由 Chamis 和 Sinclair(1976)提出，以后成为面内剪切应力试验 ASTM 标准。根据力的平衡，推导出下列计算偏轴拉伸试样应力变换公式为

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \sigma_1\cos^2\theta \\ \sigma_{yy} &= \sigma_1\sin^2\theta \\ \sigma_{xy} &= \sigma_1\sin2\theta\end{aligned} \tag{11-57}$$

式中，σ_1 是外加应力；σ_{xx}，σ_{yy}，σ_{xy}分别为纵向应力，横向应力和剪切应力，θ 是载荷方向和纤维轴向之间的夹角。对于 10°偏轴试样，将 10°代入上式中 θ，得下列三个强度计算式：

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= 0.970\sigma_1 \\ \sigma_{yy} &= 0.030\sigma_1 \\ \sigma_{xy} &= 0.171\sigma_1\end{aligned} \tag{11-58}$$

如果不考虑组合应力相互作用，剪切破坏要满足下列条件：

$$\begin{aligned}\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} &> \frac{S}{X} \\ \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{yy}} &> \frac{S}{Y}\end{aligned} \tag{11-59}$$

多数纤维复合材料确实存在上述不等式。此外，许多先进复合材料中，当计算的剪切应力达到剪切强度时，计算的纵向应力和横向应力分别为其破坏应力的 60%和 40%。由于纵向应力和横向应力对剪切破坏的作用如此之小，所以采用 10°偏轴试样是有理的。混合应力相互作用对剪切破坏的影响似乎很小。

短梁剪切

短梁剪切试验仅是估算层间剪切强度，试验如图 11-34 或图 11-35 所示。在合适的跨距与试样厚度比条件下，加载后将引发试样层间破坏而不是拉伸破坏。层间剪切强度计算如下：

$$S_1 - 3P/4bh \tag{11-60}$$

式中，P 是载荷，b 和 h 分别为试样宽度和厚度。

• p. 527 •

短梁剪切试验不是给出材料性能数据的试验。因为破坏经常不在预期的试样厚度的中心面上。因此，了解实际破坏位置和破坏模式是很重要的。应当选择合适的跨距与试样

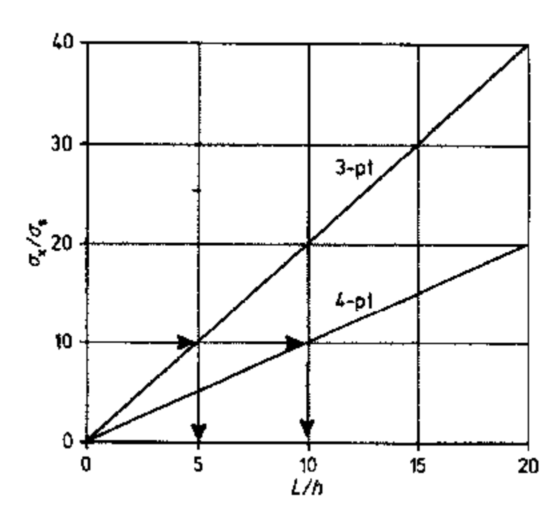


图 11-40　强度比与跨距-高度比的关系

厚度比使之产生层间剪切破坏模式。外层纤维应力和层间应力比与跨距和厚度比之间的关系如图 11-40 所示。如果已知强度比，按图 11-40 的 L/h 比进行试验将获得剪切破坏。例如强度比为 10，三点弯曲和四点弯曲发生层间破坏的 L/h 比分别为 5 和 10。

双切口剪切

图 11-41 是层间剪切试验双切口试样示意图。两个切口的深度为试样宽度的一半。两切口在试样长度方向的间距为 L。在拉伸或压缩载荷下，两切口之间中面处的剪切应力 S_1 如下：

$$S_1 = \frac{P}{WL} \qquad (11\text{-}61)$$

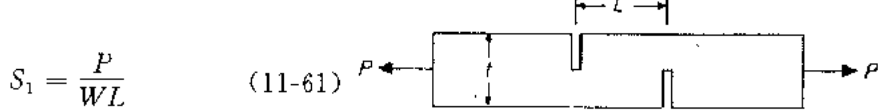


图 11-41　层间剪切试验双切口试样示意图，t 是试样宽度

式中，W 为试样厚度。

选择的试样几何形状必须保证试样上只有剪切应力作用，且因层间剪切应力使试样破坏。由于切口头部周围有相当大的应力集中，切口之间剪切应力 σ_s 变化如图 11-42 所示。剪切应力比 σ_s/S_1 与 θ 值关系如下(Markham 和 Dawson，1975)：

$$\theta = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{G}{E}\right)^{1/2} \qquad (11\text{-}62)$$

式中，t 为试样宽度，G 为剪切模量，E 为杨氏模量。

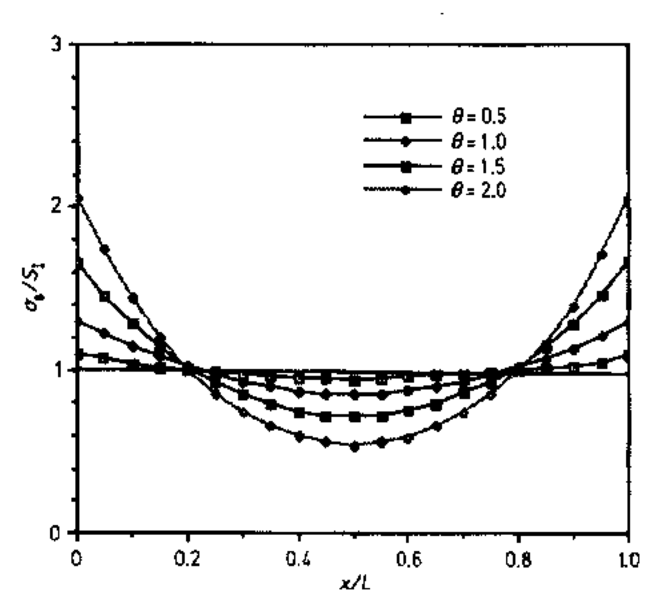


图 11-42　两切口之间中面层间剪切应力的变化

应力集中系数随θ值减小，在$\theta=0.5$时，应力集中系数大约为1。此外，弯距($M=Pt/2$)在切口头部产生正应力，正应力反过来影响材料的剪切强度。如果施加拉伸载荷，正应力为拉应力；而如果施加压缩载荷，正应力为压应力。拉伸载荷下因拉伸正应力而不是层间剪切应力使试样破坏。压缩载荷下试样因受剪切应力而破坏。这就是试验时压缩破坏载荷几乎是拉伸破坏载荷两倍的主要原因。Whitney(1989)分析双切口试样应力后提出为保证层间应力分布在试样大部分区域而不是仅分布在靠近切口头部，L/t应取得相对小些。L/t大，则试样大部分区域处于纯拉伸应力场中。

· p. 528 ·

11.4.3 数据统计处理

复合材料静态力学试验时，广泛采用韦布尔双分布参数预计材料失效。x是随机变量，如果累计分布函数$F_x(x)$为

$$F_x(x) = P_r\{X \leq x\} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right],\ x > 0 \tag{11-63}$$

或密度分布函数$f_x(x)$为

$$f_x(x) = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1}\exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right],\ x > 0 \tag{11-64}$$

则随机参数x(静态强度)有形状参数α和尺寸参数β的韦布尔分布。将最大似然预计方法用于参数估算。如果$x_1, x_2, \cdots\cdots x_n$是从韦布尔分布$W(\alpha,\beta)$中随机地取几个样本量(数据)。则似然函数$L(\alpha,\beta)$为

$$\begin{aligned} L(\alpha,\beta) &= \prod_{i=1}^{n} f(x_i,\alpha,\beta) \\ &= \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{n}\prod_{i=1}^{n}\left(\frac{x_i}{\beta}\right)^{\alpha-1}\exp\left[-\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{x_i^{\alpha}}{\beta^{\alpha}}\right)\right] \end{aligned} \tag{11-65}$$

求$L(\alpha,\beta)$最大值时的α,β最大似然估算值需解下列方程

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}L(\alpha,\beta) = 0 \tag{11-66}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}L(\alpha,\beta) = 0 \tag{11-67}$$

即α,β是最大似然方程的解

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^{\hat{\alpha}}\ln x_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i^{\alpha}} - \frac{1}{\hat{\alpha}_i} - \frac{\sum_{i=1}^{n}\ln x_i}{n} = 0 \tag{11-68}$$

$$\hat{\beta} = \left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i^{\hat{\alpha}}\right]^{1/\hat{\alpha}} \tag{11-69}$$

· p. 529 ·

符号“ˆ”表示参数估算值。韦布尔参数α,β与平均数m和方差σ^2有关：

$$\mu = \beta\Gamma\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \tag{11-70}$$

$$\sigma^2 = \beta^2\left\{\Gamma\left(1 + \frac{2}{\alpha}\right) - \Gamma^2\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right\} \tag{11-71}$$

Newton-Raphson 迭代法是解 $f(\hat{\alpha})=0$［(11-68)式］求 α 有效的方法。第 $(j+1)$ 次 $\hat{\alpha}_{j+1}$ 的近似关系如下：

$$\hat{\alpha}_{j+1}=\hat{\alpha}_j-\frac{f(\hat{\alpha}_j)}{f'(\hat{\alpha}_j)} \tag{11-72}$$

设计许用值

本节叙述数据统计步骤是为了获得结构设计时预计复合材料性能的材料许用值。许用值是在规定的安全概率有 95％置信度下确定的数值。

定义 A 基准许用值和 β 基准许用值有 99％和 90％的安全概率。从 Thoman 等人(1969)提出的表 11-4 和表 11-5 可以计算 α 和 β 置信区间，即

表 11-4　百分点 I_γ，因此 $P_r\hat{\alpha}/\alpha<I_\gamma=\gamma$

n \ γ	0.90	0.95	0.98
5	2.277	2.779	3.518
6	2.030	2.436	3.067
7	1.861	2.183	2.640
8	1.747	2.015	2.377
9	1.665	1.896	2.199
10	1.602	1.807	2.070
12	1.513	1.682	1.894
14	1.452	1.597	1.777
16	1.106	1.535	1.693
18	1.356	1.487	1.630
20	1.343	1.449	1.579
22	1.320	1.418	1.538
24	1.301	1.392	1.504
26	1.284	1.370	1.475
28	1.269	1.351	1.450
30	1.257	1.334	1.429
40	1.211	1.273	1.351
50	1.182	1.235	1.301

表 11-5　百分点 I_γ^*，因此 $P_r(\hat{\alpha}\ln(\hat{\beta}/\beta)<I_\gamma^*=\gamma$

n \ γ	0.90	0.95	0.98
5	0.772	1.107	1.582
6	0.666	0.939	1.291
7	0.598	0.829	1.120
8	0.547	0.751	1.003
9	0.507	0.691	0.917
10	0.475	0.644	0.851
12	0.425	0.572	0.752
14	0.389	0.520	0.681
16	0.360	0.480	0.627
18	0.338	0.447	0.584
20	0.318	0.421	0.549
22	0.302	0.398	0.519
24	0.288	0.379	0.494
26	0.276	0.362	0.472
28	0.265	0.347	0.453
30	0.256	0.334	0.435
40	0.222	0.285	0.371
50	0.195	0.253	0.328

对 α

$$P_r\left\{\frac{\hat{\alpha}}{\alpha}<I_\gamma\right\}=\gamma \tag{11-73}$$

对 β

$$P_r\left\{\hat{\alpha}\ln\left(\frac{\hat{\beta}}{\beta}\right)<I_\gamma^*\right\}=\gamma \tag{11-74}$$

表中，n 和 γ 分别为样本量和置信水平。

· p. 530 ·

$\hat{\alpha}_L$ 是(11-73)式中 α 的置信区间值，$\hat{\beta}_L$ 是式(11-74)中 β 的置信区间值。计算得到 $\hat{\alpha}_L$ 和 $\hat{\beta}_L$ 后用下式计算 A 基准许用值和 B 基准许用值：

$$\text{A 基准许用值} = \hat{\beta}_L\left[\ln\left(\frac{1}{0.99}\right)\right]^{1/\hat{\alpha}_L} \tag{11-75}$$

$$\text{B 基准许用值} = \hat{\beta}_L\left[\ln\left(\frac{1}{0.9}\right)\right]^{1/\hat{\alpha}_L} \tag{11-76}$$

举例

石墨/环氧[0/±45/90]$_s$层板的拉伸强度数据如下(单位为 MPa):497,499,528,532,533,547,555,562,565,566,567,569,575,578,586,591,592,596,597,598,607,610,613,618,622,630,632,637,644。

用 Newton-Raphson 近似法得到下列预计值:

$\hat{\alpha}=18.01$

$\hat{\beta}=598$

从表 11-4 和表 11-5 查出 α 和 β 95%置信区间百分数:

令 $\alpha_{0.95}=1.342(n=29)$

令 $I^*_{0.95}=0.34(n=29)$

所以 α 和 β 95%置信区间值为

$$\hat{\alpha}_L = \frac{\hat{\alpha}}{I_\gamma} = \frac{18.01}{1.342} = 13.42$$

$$\hat{\beta}_L = \frac{\hat{\beta}}{e^{I^*_\gamma/\alpha}} = \frac{598}{\exp(0.34/18.01)} = 587$$

将 $\hat{\alpha}_L$ 和 $\hat{\beta}_L$ 值代入(11-75)式和(11-76)式得到 A 基准许用值和 B 基准许用值分别为 417MPa 和 496MPa。

11.5 结　论

由于众多未知变量影响材料强度,根据组分性能估算单向复合材料层板静态强度在许多情况下并不可靠。未知变量包括组分的性能,材料固有的缺陷和生产工艺过程。由微观力学推导的方程起到了对识别各种重要变量、了解应变量对强度的影响以及对材料改进方面等提供了有价值的见解。为了提高估算的正确性,还需对组分性能,纤维-基体界面特性进行更多的理论研究和实验工作。

纤维断裂、基体开裂、层间脱粘和裂纹扩展等许多损伤机制独立又相互作用,使最先层破坏后多向层板强度的估算变得非常复杂。这些复杂的破坏机制和累进破坏过程,使层板完全破坏前应力分配的计算非常困难。因此,许多情况下根据未受损伤层板计算出的应力一般与实际情况相差甚远,估算出的强度并不可靠。必须做更多的实验,充分验证广泛的组合载荷范围下现有的破坏判据。可以认为强度估算是材料品质鉴定和设计有用的工具,也是一种预计结构件承载能力的简单方法。必须努力研究多向复合材料层板因累进破坏造成性能退化程度的定量计算方法。

最后,我们需要更系统地研究出一种方法来综合微观力学与宏观力学同时从组分材料性能中估算结构的承载能力。

11.6 参考文献

Adams, D. F. (1990), *Polymer Composites 11*, 287.

Adams, D. F., Doner, D. R., Thomas, R. L. (1967), *AFML-TR-67-96:* Wright-Patterson Air Force Base (Ohio).

ASTM (1987), *ASTM Standards and Literature References for Composite Materials*. Philadelphia (PA): ASTM.

Brelant, S., Petker, I. (1970), Mechanics of Composite Materials: Wendt, F. W., Liebowitz, H., Perrone, N. (Eds.). Oxford: Pergamon Press.

Chai, H., Babcock, C. D., Knauss, W. G. (1981), *Int. J. Solids and Struct. 17*, 1069–1083.

Chamis, C. C. (1967), *DMSMD Rep. No. 9*. Cleveland, Ohio: Case Western Reserve University.

Chamis, C. C. (1974), *Composite Materials Vol. 6:* Plueddemann, E. P. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 31–74.

Chamis, C. C., Sinclair, J. H. (1976), *NASA TN D-8215*. Houston (TX): NASA.

Crasto, A., Kim, R. Y. (1990), *International SAMPE Technical Conference 22*, 264–277.

Cruse, T. A. (1973), *J. Compos. Mater. 7*, 218.

Donaldson, S. L. (1987), *Compos. Sci. and Technol. 28*, 34.

Drzal, L. T., Rich, M. J., Camping, J. D., Park, W. J. (1980), *35th Annual Technical Conference:* Society of Plastic Industries: p. 20-c.

Flaggs, D. L., Kural, M. H. (1982), *J. Compos. Mater. 16*, 103–116.

Garrett, K. W., Bailey, J. E. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 157.

Hahn, H. T., Williams, J. G. (1986), *Composite Materials: Testing and Design, ASTM STP 893*, 115–139.

Hill, R. (1950), *The Mathematical Theory of Plasticity*. Oxford: Oxford University Press.

Kim, R. Y. (1980), *Third International Conference on Composite Materials:* Paris (France): p. 1015.

Kim, R. Y. (1981 a), *ASTM STP 734*, 91–108.

Kim, R. Y. (1981 b), *Technical Report UDR-TR-81-84*. Dayton (Ohio): University of Dayton Research Institute.

Kim, R. Y. (1983), *28th National SAMPE Symposium and Exhibition:* Anheim (CA): pp. 200–209.

Kim, R. Y. (1986), Unpublished data.

Kim, R. Y., Hahn, H. T. (1979), *J. Compos. Mater. 13*, 3

Kim, R. Y., Soni, S. R. (1984), *J. Compos. Mater. 18*, 70.

Markham, M. F., Dawson, D. (1975), *Composite, July*, 173.

O'Brien, T. K. (1981), NASA Technical Memorandum 81940. Houston (TX): NASA.

Pagano, N. J. (1978), *Int. J. Solids and Struct. 14*, 385.

Pagano, N. J., Hahn, H. T. (1976), *ASTM STP 617*, 317–329.

Pagano, N. J., Rybicki, E. F. (1974), *J. Compos. Mater. 8*, 214.

Pagano, N. J., Soni, S. R. (1983), *Int. J. Solids and Struct. 19 (3)*, 207.

Paris, P. C., Sih, G. C. (1965), *ASTM STP 381*, 84–113.

Parvizi, A., Bailey, J. E. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2131.

Patterson, R. E. (1974), *Stress Concentration Factors*. New York: Wiley, pp. 110–111.

Pipes, R. B., Pagano, N. J. (1970), *J. Compos. Mater. 4*, 538.

Pipes, R. B., Kaminski, B. E., Pagano, N. J. (1973), *ASTM STP 521*, 218.

Reifsnider, K. L., Henneke, E. G., Stinchcomb, W. W. (1979), *AFML-TR-76-81 Part IV:* Wright-Patterson Air Force Base (Ohio).

Rosen, B. W. (1964), *J. Am. Inst. Aero. Astron. 2*, 198.

Tan, S. C., Kim, R. Y. (1991), *ASTM STP 1120*, 414–427.

Thoman, D. R., Bain, L. J., Antle, C. E. (1969), *Technometrics II*, 445–450.

Tsai, S. W. (1968), *Fundamental Aspects of Fiber Reinforced Plastic Composites:* Schwartz, R. T., Schwartz, H. S. (Eds.). New York: Wiley Interscience, pp. 3-11.

Tsai, S. W., Hahn, H. T. (1980), *Introduction to Composite Materials*. Lancaster (PA): Technomic, Chap. 7.

Tsai, S. W., Wu, E. M. (1971), *J. Compos. Mater. 5*, 58–80.

Waddoups, M. E., Eisenmann, J. R., Kaminski, B. E. (1971), *J. Compos. Mater. 5*, 446.

Wang, A. S. D., Crossman, F. W. (1980), *J. Compos. Mater. Suppl., 71*.

Whitcomb, J. D. (1984), *NASA Technical Memorandum 86301*. Houston (TX): NASA.

Whitney, J. M. (1989), *4th Technical Conference, American Society for Composites*. Lancaster (PA): Technomic.

Whitney, J. M., Nuismer, R. J. (1974), *J. Compos. Mater. 8*, 254.

Wu, E. M. (1972), *J. Compos. Mater. 5*, 472.

一般阅读资料

Ashbee, K. H. G. (1989), *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*. Lancaster (PA): Technomic.

ASM International (1987), *Engineered Materials Handbook, Vol. 1, Composites*. Metal Park (OH): ASM International.

Broutman, L. J. (Ed.) (1974), *Composite Materials, Vol. 5, Fracture and Fatigue*. New York (NY): Academic Press.

Datoo, M. H. (1991), *Mechanics of Fiberous Composites*. London: Elsevier Applied Science.

Hahn, H. T., Zweben, C. (1989), *Mechanical Behavior and Properties of Composite Materials* in *Delaware*

Composite Design Encyclopedia, Vol. 1. Lancaster (PA): Technomic.
Jones, R. M. (1975), *Mechanics of Composite Materials*. Washington (DC): Scripta Book.
Tsai, S. W. (1988), *Composite Design, 4th Ed.* Dayton (OH): Think Composites.
Vinson, J. R., Sierakowskie, R. L. (1987), *The Behavior of Structures Composed of Composite Materials*. Dordrecht: Kluwer.
Whitney, J. M., Daniel, I. M., Pipes, R. B. (1982), *Experimental Mechanics of Fiber Reinforced Composites*. Brookfield Center (CT): Society of Experimental Mechanics.

12 纤维复合材料的断裂

Leif A. Carlsson

Dept. of Mechanical Engineering, Florida Atlantic University, Boca Raton, FL. U. S. A.

（陈 荣 译）

目 录

符号与缩语表

a	半裂纹长度
A	裂纹面积
δa	裂纹伸度
c	载荷作用点和中间跨距之间的距离
C	柔性系数(柔量)

C_{ij}	刚性元素
C_s^*	改性剪切柔量
E	杨氏模量,梁的轴向模量
E_1,E_2	纤维方向和横向的杨氏模量
F_c,F_d	裂纹下闭合力
F_H,F_V	水平和垂直裂纹闭合力
F_T	z 方向上施加的裂纹闭合力
G	应变能量释放率
G	剪切模量
G_c	产生一个单位裂纹面积需要做的功
G_C	断裂韧性
$G_{\mathrm{I}C},G_{\mathrm{II}C}$	模式Ⅰ,Ⅱ载荷下的断裂韧性
$G_{\mathrm{I}C}(\mathrm{init})$	初始断裂韧性
$G_{\mathrm{I}C}(\mathrm{prop})$	稳态断裂韧性
$G_{\mathrm{I}},G_{\mathrm{II}},G_{\mathrm{III}}$	模式Ⅰ,Ⅱ和Ⅲ载荷下的应变能量释放速率
$G_{\mathrm{I}}^{\infty},G_{\mathrm{II}}^{\infty}$,	渐进能量释放速率
G_{12}	1—2 平面内的剪切模量
h	厚度
H	潜能;实验决定的参数
h_1,h_2	顶部(1)和尾部(2)表面的距离
I	一个横截面上的瞬间惯量
k	剪切修正因子
$K_{\mathrm{I}},K_{\mathrm{II}},K_{\mathrm{III}}$	模式Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ载荷的应力强度因子
K_1,K_2	两相材料表面的应力强度因子
$K_{\mathrm{I}C},K_{\mathrm{II}C}$	应力强度因子
L	半跨距长度
M	力矩
$M_1,M_2,M_3,M_{\mathrm{I}},M_{\mathrm{II}}$	力矩(本征量)
M^*	力矩
P	施加载荷
P_c	临界载荷
P_t	向上力
P_1,P_2,P_3	轴向载荷
$P_{\mathrm{I}},P_{\mathrm{II}}$	模式Ⅰ,Ⅱ载荷的 P 的分量
r	裂纹尖端的轴向距离
T_c,T_d	闭合裂纹的正切力
u	x 轴向位移
u_c,u_d	正切节点位移

U	藏于物体内的弹性应变能
v	y 轴位移
v_c, v_d	垂直节点位移
w	试样宽度
W	外力移动所做的功
Y	材料相关因子
Z	复数应力函数
α	角度
γ_{xy}	剪切应变
δ_c	临界载荷的位移
Δ	裂纹尖端元素的尺寸
ε	振动指数
$\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$	x, y, z 方向上的应变
θ	角度
υ	泊松比
ξ	厚度比
σ	应力
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	沿 x, y, z 轴的应力
σ_y	基体屈服强度
σ_∞	远场拉伸应力
$\tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$	剪切应力
τ_∞	远场剪切应力
ϕ	角度
Ψ	Airy 应力函数;Westergaad 函数;角度,模式混合率
ω	角度,无量纲函数
∇	Laplacian 算子
ASTM	美国标准测试方法
CLS	裂纹边缘剪切
DCB	双悬臂梁
ELS	终端载荷分裂
ENF	终端缺口弯曲
GMPS	球状模型划分示意图
IDCB	夹层的双悬臂梁试样
IENF	夹层的终端缺口弯曲试样
ksi	1000 磅/平方英寸
LMPS	本征模式划分示意图
LVDT	线性差动变压器

MMB	混合模式弯曲
NDE	无损(检测)评价
PEEK	聚醚醚酮
PTFE	聚四氟乙烯
TPI	热塑性夹层材料
TSI	热固性夹层材料

· p. 536 ·

12.1 绪　　言

随着先进制造方法的发展，复合材料成为可选用的材料，从而以最低的重量得到高的刚度和强度。因而在许多先进结构上应用，像机翼、壳体和航空结构等，现在都使用复合材料。

虽然现代应用于检测复合材料中缺陷的无损检测技术(NDE)已经相当进步(ASTM STP 696，1979；Pipes 和 Rlake，1990)，但是仍然使用带有预置裂纹缺陷的材料进行检测。另一个复合材料结构令人关心的问题是使用引发损伤，即用低速、高硬度的冲击损伤特别重要(ASTM STP936，1987；Masters，1985；Gaynn 和 O'Brien，1985；Bostaph 和 Elber，1982)。这种类型的损伤可能是由于飞机结构上工具的坠落，或者在起飞或降落时碰到石块和碎粒造成的。Beaument 和 Sohultz(1990a，b)曾讨论了在复合材料中可能存在的许多损伤类型，他们列举了纤维断裂和脱粘、纤维拔出、基体微裂纹和基体裂纹平行于纤维的断裂过程。

在宏观水平上，损伤可分类为纤维断裂，平行于纤维的基体裂纹，剥离和内层裂纹，内层裂纹指复合材料层板中层间的裂纹(Wilkins，1983)。断裂的剥离模式受到相当大的关注(ASTM STP876，1985；Bascom 等，1980，O'Brien，1982；Russell 和 Street，1982；Wang，1983；Wilkins 等，1982)。因为剥离可能严重地造成复合材料结构承载能力的下降，并且在循环载荷作用下会扩展(Martin 和 Murri，1990；Mohlin 等，1985；O'Brien，1982；Trethe-way，1988；Wilking，1982)。

断裂机制是二战以后在分析高强度钢结构在低应力时偶然发生的断裂才提出的(Broek，1982)。断裂机制是一门研究在结构中的预置裂纹在外部载荷作用下扩展趋势的科学。由于有预置裂纹，结构强度可能减小或可能降到设计极限载荷之下，这取决于裂纹的尺寸。在一些情况下，高载荷可能引起裂纹扩展和结构破坏。缺陷对结构性能的影响的估计是断裂机制的应用之一。另一个断裂机制的普遍应用是，与无损检测(NDE)技术相结合，预测在结构中允许存在的最大裂纹尺寸、断裂机制还可以用来得出在循环载荷(疲劳)作用下的裂纹扩展的公式化定律。这些结果能使结构检查步骤用来监测裂纹的真实生长情况。

断裂机制领域包括应用力学和材料科学。应用力学与作用在缺陷、裂纹的外部载荷、裂纹顶端的应力场和裂纹尖端附近材料的弹性变形有关。同时，材料科学将断裂机制作为一种在微观范围描述材料抗断裂能力的科学。这样，抗裂纹能力的重要材料参数可独立，并且可以设计断裂韧性较高的材料。所提供的断裂机制的两个方面提高了分析能力以及结构材料的损伤韧性。

· p. 537 ·

断裂机制的大部分工作与各向同性材料，如金属或聚合物有关，如已出版的一些书籍(Broek，1982；Ewalds 和 Wanhill，1983；Hellan，1984；Kinloch 和 Young，1983；Knott，1973)均与各向同性材料断裂有关。虽然平面裂纹问题已经有了基本解决，但各向异性材料的断裂机制研究在数量上还相当少(Sin 等人，1965；Sih 和 Liebowitz，1968)。本章目标是综述

复合材料的线弹性断裂机制的一些重要发展。由于线弹性和自相似裂纹生长的限制，发表的分析和实验局限于平行于纤维的裂纹扩展，如基体裂纹和剥离，而不考虑垂直于纤维的裂纹扩展。特别是着重介绍应用力学和材料科学两个方面。本章由三部分组成，第一部分综述基本断裂机制概念。第二部分分析一些复合材料试样的断裂。最后部分考虑复合材料的实验断裂数据，讨论改善复合材料断裂韧性的方法。本文不仅涉及高性能连续纤维增强复合材料。因为这些材料作为高应力结构，也考虑了短纤维复合材料的断裂，例如 Mandell 等(1981)和 Priedrich(1989)。

12.2 基本断裂机制概念

这节将介绍裂纹尖端应力强度因子和弹性应变能释放速率概念。图 12-1 说明了三种裂纹表面位移基本模式及这些断裂参数的关系。共同系统具有 x 轴垂直于裂纹轮廓线，y 轴垂直裂纹平面，z 轴沿着裂纹边缘指向。应力分量如图 12-1 所示，本节以后，将讨论混合模式断裂，也就是三种基本模式的组合，随后对非相似弹性体之间的裂纹和结合结构的裂纹也将进行讨论。

• p. 538 •

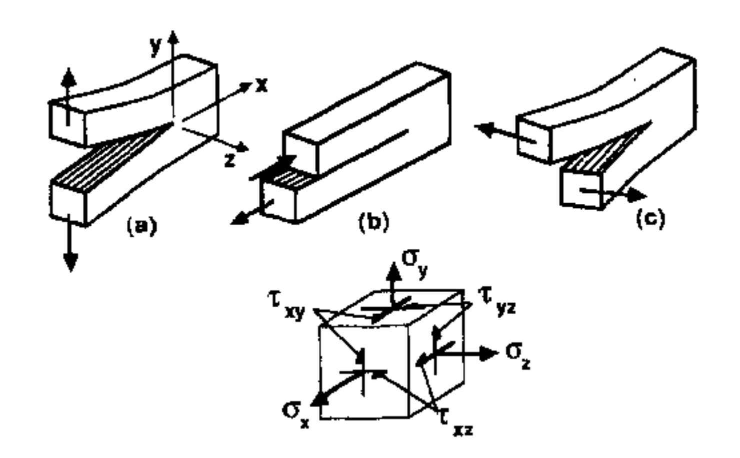


图 12-1 裂纹载荷模式和应力组分定义：(a) 模式 I（张开）；(b)模式 II（剪方剪切）；(c)模式 III（撕裂）

12.2.1 各向同性固体的应力强度因子

如绪言所述，将讨论裂纹在各向同性固体中模式 I 载荷下的应力场。考虑一个开裂体承受模式 I 载荷如图 12-2 所示，对平面问题，在没有物体力情况下的平衡公式是

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0 \tag{12-1a}$$

$$\frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0 \tag{12-1b}$$

用 u 和 v 表示 x 和 y 轴位移，应变表达式为

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \tag{12-2a}$$

$$\varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} \tag{12-2b}$$

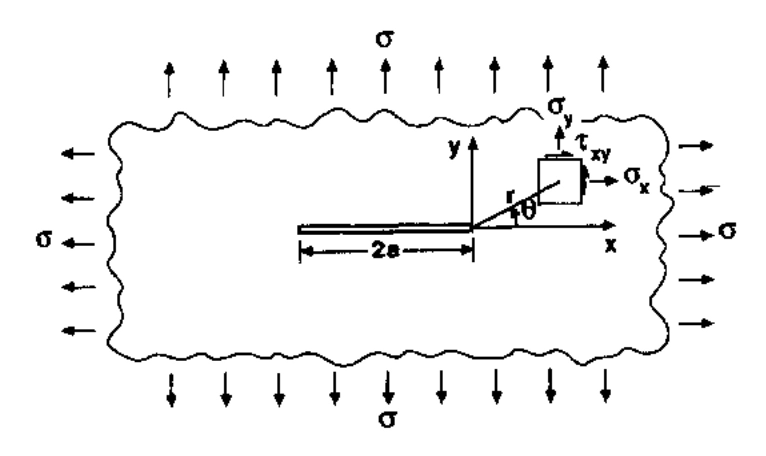


图 12-2　等双轴应力下的模式 I 裂纹

$$\gamma_{xy}=\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x} \tag{12-2c}$$

本构关系是

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \gamma_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}1/E & -\nu/E & 0\\ -\nu/E & 1/E & 0\\ 0 & 0 & 1/G\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix} \tag{12-3}$$

式中，E 和 G 分别是杨氏模量和剪切模量，ν 是泊松比，$G=E/[2(1+\nu)]$。

平衡公式可得到满足，如果

$$\sigma_x=\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} \tag{12-4a}$$

$$\sigma_y=\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} \tag{12-4b}$$

$$\tau_{xy}=-\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial y} \tag{12-4c}$$

此处 $\Psi=\Psi(x,y)$是 Airy 应力函数(Timoshenko 和 Goodier，1970)将公式(12-2)，(12-3)，(12-4)相结合，经二次微分得到

$$\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^4}+2\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^2\partial y^2}+\frac{\partial^4\Psi}{\partial y^4}=0$$

或

$$\nabla^4\Psi=0 \tag{12-5}$$

公式(12-5)是弹性理论的双调和公式。如所示的情况在各向异性固体中的平面问题也可以导出一个相同的公式。

如 Timoshenko 和 Goodier(1970)所表示的那样，线弹性的许多平面问题可以用找到一个满足式(12-5)的应力函数 Ψ 来解决。从式(12-4)得到的应力分量必须满足问题的特殊边界条件。对考虑中的裂纹问题，图 12-2 示出一个复杂应力函数，Z(z)，这里 $z=y+iy$ 和 $i=\sqrt{-1}$，并给出一个解答(Broek，1982)。这种 Westergaard(Ewalds 和 Wanhill，1989)函数是

$$\Psi=\mathrm{Re}\,\bar{\bar{Z}}+y\mathrm{Im}\bar{Z} \tag{12-6}$$

这里“Re”和“Im”表示一个矢量的实部和虚部，$\bar{\bar{Z}}$和 $\bar{Z}$ 定义为

$$\frac{d\bar{Z}}{dz} = Z \tag{12-7a}$$

$$\frac{d\,\bar{\bar{Z}}}{dz} = \bar{Z} \tag{12-7b}$$

• p. 539 •

可以发现公式(12-6)满足双调和公式(12-5),从式(12-4)得到的应力分量为

$$\sigma_x = \mathrm{Re}Z - y\mathrm{Im}Z' \tag{12-8a}$$

$$\sigma_y = \mathrm{Re}Z + y\mathrm{Im}Z' \tag{12-8b}$$

$$\tau_{xy} = - y\mathrm{Re}Z' \tag{12-8c}$$

此处 $Z' = dZ/dz$。

对图 12-2 所示的裂纹平面,应力函数是(Broek,1982)

$$Z(z) = \frac{f(z)}{\sqrt{2\pi z}} \tag{12-9}$$

这里 $f(z)$是一个实函数,初始值是常数,其极限值为

$$\lim_{z\to 0} Z = \frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi z}} \tag{12-10}$$

在极坐标中,$z = re^{i\theta}$,裂纹尖端应力可通过式(12-8)和(12-10)计算得到

$$\sigma_x = \frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi r}}\cos\frac{\theta}{2}\left(1 - \sin\frac{\theta}{3}\sin\frac{3\theta}{2}\right) \tag{12-11a}$$

$$\sigma_y = \frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi r}}\cos\frac{\theta}{2}\left(1 + \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\right) \tag{12-11b}$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi r}}\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2} \tag{12-11c}$$

平面应力 $\sigma_z = 0$,对于平面应变情况 $\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y)$,$K_{\mathrm{I}}$ 是模式 I 载荷的"应力强度因子",当 $r \to 0$,应力变成无穷大,因此,K_{I} 是裂纹尖端的应力奇异性的量度。在无穷大拉伸 σ 时,K_{I} 与 σ 成正比。对尺寸参量而言,K_{I} 必须与裂纹长度平方根成正比,大多数 K_{I} 由下式给出:

$$K_{\mathrm{I}} = \sigma\sqrt{\pi a} \tag{12-12}$$

同时也能给出位移的公式,见 Broek(1982)。用相同的过程也能够用来得到模式 Ⅱ 和模式 Ⅲ 的应力解。

12.2.2 各向异性固体的应力强度因子

Lekhnitskii(1981)描述的复杂应力理论可用来得到含裂纹的各向异性固体的应力解(Sih 等,1965;Sih 和 Liebowitz,1968)。一个正交各向异性固体在平面应力下的偏轴本构关系为

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{S}_{11} & \bar{S}_{12} & \bar{S}_{16} \\ \bar{S}_{12} & \bar{S}_{22} & \bar{S}_{26} \\ \bar{S}_{16} & \bar{S}_{26} & \bar{S}_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} \tag{12-13}$$

• p. 540 •

此处上横条表示偏轴性能。对各向异性材料具有在 xy 系统的正交直角方向，剪切偶部分 $\overline{S}_{16}=\overline{S}_{26}=0$，并且

$$S_{12}=\frac{1}{E_1}, S_{12}=\frac{-\nu_{12}}{E_1}=\frac{-\nu_{21}}{E_2}$$

$$S_{22}=\frac{1}{E_2}, S_{66}=\frac{1}{G_{12}} \tag{12-14}$$

此处 E_1 和 E_2 是纤维纵向和横向的杨氏模量，G_{12}是在 1—2 平面内的剪切模量，ν_{12}和 ν_{21}是主要和次要泊松比，轴向和偏轴性能关系由 Jones(1975)，Lekhnitskii(1981)Tsai 和 Hahn (1980)提供。

平面应变

对厚截面(z 轴方向大尺寸)，平面应变假定，

$$\varepsilon_z=\gamma_{yz}=\gamma_{xz}=0 \tag{12-15}$$

这种情况下，在厚度方向上的垂直应力 σ_z 为

$$\sigma_z=-\frac{(\overline{S}_{13}\sigma_x+\overline{S}_{23}\sigma_y+\overline{S}_{36}\tau_{xy})}{\overline{S}_{33}} \tag{12-16}$$

此处 $\overline{S}_{13}$，$\overline{S}_{23}$和 $\overline{S}_{36}$的表达式由 Lekhnitskii(1980)给出，在沿轴条件下，

$$S_{13}=\frac{-\nu_{31}}{E_3}=\frac{-\nu_{13}}{E_1}$$

$$S_{23}=\frac{-\nu_{32}}{E_3}=\frac{-\nu_{23}}{E_2}$$

$$S_{36}=0 \tag{12-17}$$

平面应变的偏轴本构关系为

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \nu_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\overline{b}_{11} & \overline{b}_{12} & \overline{b}_{16}\\ \overline{b}_{12} & \overline{b}_{22} & \overline{b}_{26}\\ \overline{b}_{16} & \overline{b}_{26} & \overline{b}_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix} \tag{12-18}$$

这里元素 $\overline{b}_{ij}$是

$$\overline{b}_{11}=\frac{\overline{S}_{11}\overline{S}_{33}-\overline{S}_{13}^2}{\overline{S}_{33}} \tag{12-19a}$$

$$\overline{b}_{12}=\frac{\overline{S}_{12}\overline{S}_{33}-\overline{S}_{13}\overline{S}_{23}}{\overline{S}_{33}} \tag{12-19b}$$

$$\overline{b}_{16}=\frac{\overline{S}_{16}\overline{S}_{33}-\overline{S}_{13}\overline{S}_{36}}{\overline{S}_{33}} \tag{12-19c}$$

$$\overline{b}_{22}=\frac{\overline{S}_{22}\overline{S}_{33}-\overline{S}_{23}^2}{\overline{S}_{33}} \tag{12-19d}$$

$$\overline{b}_{26}=\frac{\overline{S}_{26}\overline{S}_{33}-\overline{S}_{23}\overline{S}_{36}}{\overline{S}_{33}} \tag{12-19e}$$

$$\overline{b}_{66}=\frac{\overline{S}_{66}\overline{S}_{33}-\overline{S}_{36}^2}{\overline{S}_{33}} \tag{12-19f}$$

当 xy 轴系与材料主轴相重合时

$$S_{16}=\overline{S}_{26}-\overline{S}_{36}=0 \tag{12-20a}$$

$$b_{16}-b_{26}=0 \tag{12-20b}$$

常数 b_{ij} 由下式给出：

$$b_{ij}=S_{ij}-\frac{S_{i3}S_{j3}}{S_{33}} \qquad (i,j=1,2) \tag{12-21a}$$

$$b_{66}=S_{66} \qquad (i=j=6) \tag{12-21b}$$

正如 Sih 等(1965)，Sih 和 Liebowitz(1968)指出的那样，式(12-13)和(12-18)是相同的形式，因此平面应力问题的解可以转化为相应的平面应变问题，只需将 $\overline{S}_{ij}$ 用 $\overline{b}_{ij}$ 代替。

· p. 541 ·

平面问题的应力分析

应力函数 $\Psi(x,y)$ 也适合于各向同性材料，利用式(12-4)和本构关系即式(12-13)，即可得到二维各向异性材料的微分方程为

$$\overline{S}_{22}\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^4}-2\overline{S}_{26}\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^3\partial y}+(2\overline{S}_{12}+\overline{S}_{66})\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^2\partial y^2}-2\overline{S}_{16}\frac{\partial^4\Psi}{\partial x\partial y^3}+S_{11}\frac{\partial^4\Psi}{\partial y^4}=0 \tag{12-22}$$

容易证实上述公式可以退化到用于各向同性材料的双调和公式 $\nabla^4\Psi=0$，利用复数变换(Lekhnitskii，1981)，(12-22)式的解可以很容易来表示为

$$z=x+\mu y \tag{12-23}$$

此处 $\mu=a-\mathrm{i}b$，a 和 b 是实数，$\mathrm{i}=\sqrt{-1}$，μ 可由下列特征公式得到

$$S_{11}\mu^4-2\overline{S}_{16}\mu^3+(2\overline{S}_{12}-\overline{S}_{66})\mu^2-2S_{26}\mu+\overline{S}_{22}=0 \tag{12-24}$$

通过下列式子则可进行转化

$$\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^4}=\frac{\partial^4\Psi}{\partial z^4}=\Psi^{\mathrm{IV}} \tag{12-25a}$$

$$\frac{\partial^4\Psi}{\partial x^3\partial y}=\mu\frac{\partial^4\Psi}{\partial z^4}=\mu\Psi^{\mathrm{IV}} \tag{12-25b}$$

等　将这些结果代入(12-22)式和(12-24)式，可以发现(12-24)式的4次根可以用复数和纯虚部表示，由下列两组公式表示，

$$\mu_1=a_1+\mathrm{i}b_1,\mu_3=\overline{\mu}_1$$

$$\mu_2=a_2+\mathrm{i}b_2,\mu_4=\overline{\mu}_2$$

式中上横条表示共轭复数(例如 $\mu_3=a_1-\mathrm{i}b_1$)，a_1，a_2，b_1，b_2 是正实数，并且 $b_1\neq b_2$，应力函数 $\Psi(x,y)$ 可以表示为

$$\Psi(x,y)=\Psi_1(z_1)+\Psi_2(z_2)+\Psi_1(\overline{z}_1)+\Psi_2(\overline{z}_2) \tag{12-26}$$

这里 $z_1=x+\mu_1 y$，$z_2=x+\mu_2 y$，并且 Ψ_1 和 Ψ_2 分别是 z_1 和 z_2 的分析函数，因为其解用共轭对来表示，可能表示应力函数为

$$\Psi(x,y)=2\mathrm{Re}[\Psi_1(z_1)+\Psi_2(z_2)] \tag{12-27}$$

对各向同性材料，两个根 μ_1 和 μ_2，都等于 i(Williams，1989)并且应力函数变成

$$\Psi(x,y)=2\mathrm{Re}[z\Psi_1'(z_1)+\Psi_2(z_2)] \tag{12-28}$$

引入两个新函数 ϕ 和 F，

$$\phi(z_1)=\frac{\mathrm{d}\Psi_1}{\mathrm{d}z_1},F(z_2)=\frac{\mathrm{d}\Psi_2}{\mathrm{d}z_2} \tag{12-29}$$

结合公式(12-1)、(12-28)和(12-29)，有

$$\sigma_x = 2\mathrm{Re}[\mu_1^2\phi'(z_1) + \mu_2^2 F'(z_2)] \tag{12-30a}$$

$$\sigma_y = 2\mathrm{Re}[\phi'(z_1) + F'(z_2)] \tag{12-30b}$$

$$\tau_{xy} = -2\mathrm{Re}[\mu_1\phi'(z_1) + \mu_2 F'(z_2)] \tag{12-30c}$$

将应变—位移关系积分，等式(12-2)，得到位移分量 u 和 v

$$u = 2\mathrm{Re}[p_1\phi(z_1) + p_2F(z_2)] \tag{12-31a}$$

$$v = 2\mathrm{Re}[q_1\phi(z_1) + q_2F(z_2)] \tag{12-31b}$$

这里

$$\begin{aligned} p_1 &= \bar{S}_{11}\mu_1^2 + \bar{S}_{12} - \bar{S}_{16}\mu_1 \\ p_2 &= \bar{S}_{11}\mu_2^2 + \bar{S}_{12} - \bar{S}_{16}\mu_2 \\ q_1 &= \bar{S}_{12}\mu_1 + \frac{\bar{S}_{22}}{\mu_2} - \bar{S}_{26} \\ q_2 &= \bar{S}_{12}\mu_2 + \frac{\bar{S}_{22}}{\mu_2} - \bar{S}_{26}\mu_2 \end{aligned} \tag{12-32}$$

因此，各向异性弹性体的平面问题减化到只要确定两个满足边界条件下的函数 $\phi(z_1)$ 和 $F(z_2)$。

• p. 542 •

纵向剪切

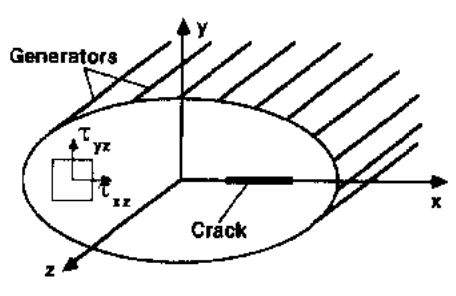


图 12-3　圆柱体的纵向剪切

圆柱体的纵向剪切在垂直母线处至少具有一个对称平面，平行 z 轴，参见图 12-3，由 Sih 等(1965)和 Sih 和 Liebowitz(1968)得出。对应于作用载荷沿着圆柱体母线的载荷模式称为反平面载荷(Sih 等，1965；Sih 和 Liebowitz，1968)。其弹性位移，应变和剪应力为

$$u = v = 0, \quad w = w(x,y)$$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \gamma_{xy} = 0 \tag{12-33}$$

$$\tau_{yz} = C_{44}\gamma_{yz} + C_{45}\gamma_{xz} \tag{12-34a}$$

$$\tau_{xz} = C_{45}\gamma_{yz} + C_{55}\gamma_{xz} \tag{12-34b}$$

式中 C_{ij} 是刚度元素(Lekhnitskii，1981)，剪切应变是

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y}, \gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} \tag{12-35}$$

[参看式(12-33)]。其平衡条件为

$$\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} = 0 \tag{12-36}$$

并满足下式：

$$C_{55}\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + 2C_{45}\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + C_{44}\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = 0 \tag{12-37}$$

公式(12-37)的解用复数表示为 $z = x - \mu y$，μ 可从特征方程式中得到，即

$$C_{44}\mu^2 - 2C_{45}\mu + C_{55} = 0 \tag{12-38}$$

由于 w 是实数，两个根 μ_5 和 μ_6 是

$$\mu_6 = \mu_5 - a_3 + \mathrm{i}b_3 \tag{12-39}$$

式中

$$a_3 = \frac{-C_{45}}{C_{44}}, b_3 = \frac{1}{C_{44}}\sqrt{C_{44}C_{55} - C_{45}^2} \tag{12-40}$$

位移 w 可以用复数变量 z_3 的任意函数来表示，即

$$w(x,y) = U_3(x + \mu_5 y) + \overline{U}_3(x + \overline{\mu}_5 y) = 2\mathrm{Re}[U_3(z_3)] \tag{12-41}$$

为方便起见，引入新函数 $W(x,y)$

$$W'(z_3) = \mathrm{i}\sqrt{C_{44}C_{55} - C_{45}^2} \cdot \frac{\mathrm{d}U_3}{\mathrm{d}z_3} \tag{12-42}$$

根据这个定义，应力和位移成为

$$\tau_{yz} = 2\mathrm{Re}[W'(z_3)] \tag{12-43a}$$

$$\tau_{xz} = -2\mathrm{Re}[\mu_6 W'(z_3)] \tag{12-43b}$$

$$w = \frac{2\mathrm{Im}[W(z_3)]}{\sqrt{C_{44}C_{55} - C_{45}^2}} \tag{12-43c}$$

与以前讨论的平面问题不同，纵向剪切仅需要一个函数，$W(z_3)$，来满足前述的边界条件。

· p. 543 ·

裂纹问题的解

对一个如图 12-2 所示的无限体的中央裂纹，其 $x-y$ 轴的原点位于裂纹中心，任何一点可表示为

$$x = a + r\cos\theta, y = r\sin\theta \tag{12-44}$$

如前所述，应力和位移由三个函数给出，$\phi(z_1)$，$F(z_2)$和 $W(z_3)$。Sih 等(1965)和 Sih 及 Liebowitz(1968)指出，接近裂纹尖端($r \ll a$)，应力函数可以表示为

$$\phi'(z_1) = \frac{\lambda_1}{\sqrt{r(\cos\theta + \mu_1\sin\theta)}} + O(r^{1/2}) \tag{12-45a}$$

$$F'(z_2) = \frac{\lambda_2}{\sqrt{r(\cos\theta + \mu_2\sin\theta)}} + O(r^{1/2}) \tag{12-45b}$$

$$W'(z_3) = \frac{\lambda_3}{\sqrt{r(\cos\theta + \mu_6\sin\theta)}} + O(r^{1/2}) \tag{12-45c}$$

常数 λ_i 取决于应力强度因子 K_{I}，K_{II}，K_{III}(Sih 等，1965；Sih 和 Liebowitz，1968)。对单裂纹承受远程的应力 σ_y^{∞}，τ_{xy}^{∞}和 τ_{yz}^{∞}，

$$K_{\mathrm{I}} = \sigma_y^{\infty}\sqrt{\pi a} \tag{12-46a}$$

$$K_{\mathrm{II}} = \tau_{xy}^{\infty}\sqrt{\pi a} \tag{12-46b}$$

$$K_{\mathrm{III}} = \tau_{yz}^{\infty}\sqrt{\pi a} \tag{12-46c}$$

基于上述应力函数，Sih 等(Sih 等，1965；Sih 和 Liebowitz，1968)推导出对应于模式 I，模式 II 和模式 III 单一裂纹受载的应力表达式为

$$\sigma_x = \frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi r}}\mathrm{Re}\left[\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1 - \mu_2}\left(\frac{\mu_2}{\sqrt{\cos\theta + \mu_2\sin\theta}} - \frac{\mu_1}{\sqrt{\cos\theta + \mu_1\sin\theta}}\right)\right] \tag{12-47a}$$

$$\sigma_y = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}}\mathrm{Re}\left[\frac{1}{\mu_1 - \mu_2}\left\{\frac{\mu_1}{\sqrt{\cos\theta + \mu_2 \sin\theta}} - \frac{\mu_2}{\sqrt{\cos\theta + \mu_1\sin\theta}}\right\}\right] \quad (12\text{-}47b)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}}\mathrm{Re}\left[\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1 - \mu_2}\left\{\frac{\mu_2}{\sqrt{\cos\theta + \mu_1 \sin\theta}} - \frac{\mu_1}{\sqrt{\cos\theta + \mu_2\sin\theta}}\right\}\right] \quad (12\text{-}47c)$$

应力和位移的表达式和另外裂纹载荷模式系由 Sih 等(1965)和 Sih 和 Liebowitz(1968)提供。注意作者在定义应力强度因子时没有包括公式(12-46)中平方根内的 π，这里 π 包含在应力强度因子的定义之内是为了获得传统的各向同性的断裂。裂纹顶端应力场分析表明，类似于各向同性裂纹问题，应力奇异性的数量级为 $r^{-1/2}$。

• p.511 •

作为一个说明，假定图 12-4 中的各向异性平板承受拉伸应力恒定为 p，则裂纹顶端可考虑成受一个远场拉伸应力的作用

$$\sigma_{\infty} = p\sin^2\alpha \quad (12\text{-}48)$$

并且远场剪切应力为

$$\tau_{\infty} = p\sin\alpha\cos\alpha \quad (12\text{-}49)$$

应力强度因子 K_{I} 和 K_{II} 成为

$$K_{\mathrm{I}} = p\sin^2\alpha\sqrt{\pi a} \quad (12\text{-}50a)$$

$$K_{\mathrm{II}} = p\sin^2\alpha\cos\alpha\sqrt{\pi a} \quad (12\text{-}50b)$$

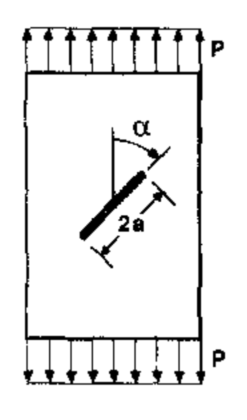


图 12-4　裂纹与载荷方向成 α 角的各向异性层板

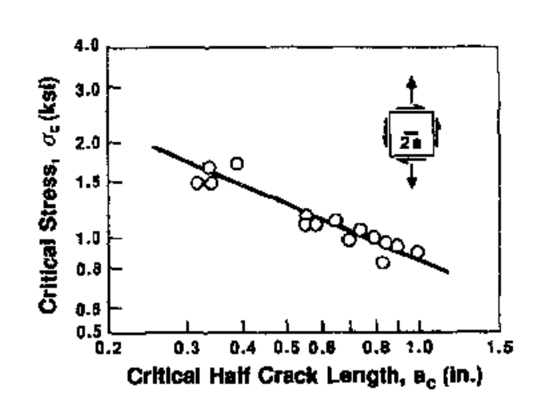


图 12-5　玻璃/聚酯复合材料裂纹扩展开始时临界裂纹长度与临界应力之间的关系(Wu,1974)

式中，a 是半裂纹长度。注意应力强度因子对平面应力和应变是一样的。

Wu(1967 和 1974)可能是首先实验地研究了各向异性材料的断裂。具有裂纹沿着材料主方向(沿着纤维方向)的轻筏木或玻纤/聚酯平板在拉伸和剪切混合作用下断裂。图 12-5 给出了裂纹扩展起始的临界应力和临界裂纹长度(裂纹开始快速扩展的裂纹长度)的关系，数据中斜率指数接近于 $-1/2$ 是应力强度因子定义的实验上的支持。

12.2.3　应变能量释放速率

在各向异性材料断裂机制的应用中，有必要考虑输入功的速率(或称应变能量释放速率)。应变能量释放速率 G 是一个基于能量考虑的量，在数学上可以定义并在实验上可以

物理测量。这种能量处理方法，来源于 Griffith 处理(Griffith，1921)，是基于断裂的热动态评价。一方面考虑裂纹扩展所需的机械功和系统的应变能，另一方面考虑扩展一个已存在的裂纹所耗费的能量。在脆性系统中，Griffith 发现能量消耗的主要来源是在裂纹扩展过程中附加裂纹表面能量的形成。在复合材料中，大量的能量吸收微观机制贡献于宏观断裂功。(i)主裂纹断裂表面的形成，(ii)裂纹区域基体塑性变形，(iii)微裂纹和二次裂纹，(iv)由于纤维的裂纹桥联等效的剥离和破坏。

应变能量释放速率 G，可以方便地用势能 H 来定义，H 为形成一个新裂纹表面所需的能量

$$H = W - U \tag{12-51}$$

· p. 545 ·

式中，W 是外力移动所作的功，U 是体内的弹性应变能。能量释放速率为

$$G = \frac{\partial H}{\partial A} \tag{12-52}$$

此处 ∂A 是裂纹面积的增量，如果 G_c 是产生一个单位裂纹面积所需要的功，则裂纹生长的临界值为

$$\delta H \geqslant G_c \delta A \tag{12-53a}$$

或

$$G \geqslant G_c \tag{12-53b}$$

当提供的净能量正好平衡所需的能量，即

$$\delta H = G_c \delta A \tag{12-54}$$

当提供的净能量超过断裂功(裂纹生长阻力)，则平衡破坏

$$\delta H > G_c \delta A \tag{12-55}$$

如果 G_c 与裂纹扩展无关则不稳定裂纹生长可能发生的条件是

$$\frac{\partial G}{\partial A} > 0 \tag{12-56}$$

许多实验用断裂试样具有恒定的宽度 W，则新裂纹表面积为 $\partial A = W\partial a$，这里 ∂a 是在断裂测试中的裂纹伸长，这样能量释放率成为

$$G = \frac{1}{w} \cdot \frac{\partial H}{\partial a} \tag{12-57}$$

正如在另外场合所讨论的那样(Broek，1982；Carlsson 和 Pipes，1987)，有可能从裂纹体的柔量来决定 G。在图 12-6 中，柔量 C 由下式决定：

$$C = \frac{\mu}{P} \tag{12-58}$$

式中，P 是施加载荷，μ 是载荷施加点的位移，则能量释放率成为

$$G = \frac{P^2}{2w} \frac{\partial c}{\partial a} \tag{12-59}$$

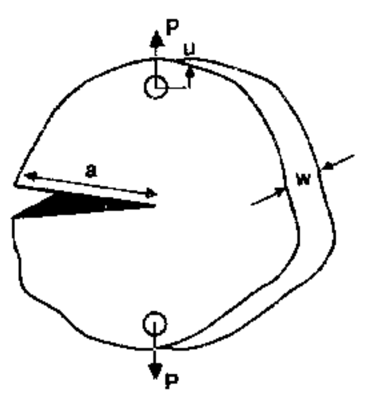


图 12-6 厚度为 w 在载荷 P 与位移 u 情况下的裂纹面

公式(12-59)非常方便用于分析和实验研究复合材料的断裂，因为它依赖于球形试样柔度。以前讨论过的选

择应力强度需要相当多的应力分析。对许多断裂试样而言，柔量 C 可以从材料的强度中得出。C 还可以在不同裂纹长度时用实验测量，并且从 C 和 a 的关系中可以数值化地从(12-59)式中得到能量释放速率。这是实验柔量校正法的基础。

· p. 546 ·

断裂模式

对应力强度因子 K_{I}、K_{II} 和 K_{III} 而言，可以将 G 分为三个分量：

$$G = G_{\mathrm{I}} + G_{\mathrm{II}} + G_{\mathrm{III}} \tag{12-60}$$

从理论上来看，模式的区别是基于 Irwin 的论述，即如果裂纹扩展一小部分 Δa，过程的能量吸收等于关闭裂纹到原来长度所作的功(Irwin，1958)，对图 12-1 的三个模式而言，这个方法将可得出

$$G_{\mathrm{I}} = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{1}{2\Delta a} \int_0^{\Delta a} \sigma_y(\Delta a - r, 0)\bar{v}(r, \pi)\mathrm{d}r \tag{12-61a}$$

$$G_{\mathrm{II}} = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{1}{2\Delta a} \int_0^{\Delta a} \tau_{xy}(\Delta a - r, 0)\bar{u}(r, \pi)\mathrm{d}r \tag{12-61b}$$

$$G_{\mathrm{III}} = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{1}{2\Delta a} \int_0^{\Delta a} \tau_{yz}(\Delta a - r, 0)\bar{w}(r, \pi)\mathrm{d}r \tag{12-61c}$$

式中，r 是离裂纹顶端的半径距离，σ_y、τ_{xy} 和 τ_{yz} 是裂纹尖端的正应力和剪切应力。$\bar{v}$、$\bar{u}$ 和 $\bar{w}$ 是在裂纹尖端后面裂纹面上各点间的相对张开和滑动位移。

正如 Sih 等(1965)以及 Sih 和 Liebowitz(1968)指出的那样，根据公式(12-61)，能量释放速率分量 G_{I}，G_{II}，G_{III} 的计算是复杂的，因为各向异性材料中的裂纹并不以一定平面形式扩展。如果裂纹平面符合于最小裂纹阻力方向，则裂纹扩展方向将与原来裂纹成直线，而 G_{I}，G_{II} 和 G_{III} 的计算值才有物理意义。将裂纹顶端的应力和位移代入公式(12-61)，可得出能量释放速率分量和应力强度因子的关系(Sih 等，1965；Sih 和 Liebowitz，1968)

$$G_{\mathrm{I}} = \frac{K_{\mathrm{I}}^2}{2}\bar{S}_{22}\mathrm{Im}\left[\frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1\mu_2}\right] \tag{12-62a}$$

$$G_{\mathrm{II}} = \frac{K_{\mathrm{II}}^2}{2}\bar{S}_{11}\mathrm{Im}[\mu_1 + \mu_2] \tag{12-62b}$$

$$G_{\mathrm{III}} = \frac{K_{\mathrm{III}}^2}{2}\,\frac{\mathrm{Im}[C_{45} - \mu_6 C_{44}]}{C_{44}C_{55}} \tag{12-62c}$$

公式(12-62)是在假定即使缺乏另外两种断裂模式的情况下而每种断裂模式都能够分别分析的基础上得出的(Sih 等，1965；Sih 和 Liebowitz，1968)。如果裂纹顶端存在多于一种模式，交叉项将在能量释放速率分量的表达式上出现。

对正交各向异性材料，裂纹平面与材料的一个对称平面相重合，三个断裂模式相互独立，(12-62)式成为

$$G_{\mathrm{I}} = K_{\mathrm{I}}^2\left(\frac{S_{11}S_{22}}{2}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{S_{22}}{S_{11}}\right)^{1/2} + \frac{2S_{12} + S_{66}}{2S_{11}}\right]^{1/2} \tag{12-63a}$$

$$G_{\mathrm{II}} = K_{\mathrm{II}}^2\,\frac{S_{11}}{\sqrt{2}}\left[\left(\frac{S_{22}}{S_{11}}\right)^{1/2} + \frac{2S_{12} + S_{66}}{2S_{11}}\right]^{1/2} \tag{12-63b}$$

$$G_{\mathrm{I}}=\frac{K_{\mathrm{I}}^{2}}{2(C_{44}C_{55})^{1/2}} \quad (12\text{-}63c)$$

C_{44}和C_{55}是剪切刚度

$$\tau_{yz}=C_{44}\gamma_{yz} \quad (12\text{-}64a)$$

$$\tau_{yz}=C_{55}\gamma_{xz} \quad (12\text{-}64b)$$

公式(12 63a)和(12-63b)中的G_{I}和G_{II}定义为平面应力,对平面应变,可用式(12-21)得到的b_{ij}代入公式(12-63)。

· p. 547 ·

可以证实,用于模式 I 的公式(12-63a)在各向异性材料中得出

$$G_{\mathrm{I}}=\frac{K_{\mathrm{I}}^{2}}{E} \quad (\text{平面应力}) \quad (12\text{-}65a)$$

$$G_{\mathrm{I}}=\frac{(1-\nu^{2})K_{\mathrm{I}}^{2}}{E} \quad (\text{平面应变}) \quad (12\text{-}65b)$$

式中E是杨氏模量,ν是泊松比。对于模式Ⅱ和Ⅲ也可得出相同结果。各向异性材料的应力强度和能量释放率之间也存在一系列关系(Broek,1982)。

为了说明正交各向异性材料中平面应力和平面应变的差异,研究了公式(12-63b)应用于高度各向异性石墨-PEEK 复合材料和中度各向异性玻璃-环氧复合材料,在纯模式Ⅱ条件下的情况(Salpekar,1988)。两种复合材料的性能在表12-1 中给出。在计算平面应力和平面应变时假定,$\nu_{12}=\nu_{23}=\nu_{13}$,$G_{12}=G_{13}$,和$E_2=E_1$。材料中的纤维方向平行于$x$轴,如图 12-1 所示,能量释放速率,$G_{\mathrm{I}}$(平面应力)-$G_{\mathrm{II}}$(平面应变)的比率对于石墨-PEEK 是 1.016,玻璃-环氧是 1.023,例子表明,平面应力和平面应变得出相同结果。并且平面应力和平面应变的差异随着各向异性(E_1/E_2)比率增加而减少。

表 12-1 石墨-PEEK 和玻璃-环氧复合材料的性能(Salpekar 等,1988)

材料	E_1 (GPa)	E_3 (GPa)	E_{13} (GPa)	ν_{13}
AS4-PEEK	146	10.3	4.62	0.37
S2-SP 250-epoxy	43.5	17.2	4.14	0.25

用有限元的裂纹闭合方法

有限元方法广泛用来分析断裂机制问题,Rybicki 和 Kanninen(1977)提出一个用来分离G_{I}、G_{II}和G_{III}能量释放速率的普通技术。这种方法称裂纹闭合技术,构成了式(12-61)的数值解。

图 12-7 说明了裂纹闭合方法中使用的模式 I 和Ⅱ的有限元网格。一个裂纹增长量 Δa 引入有限元网格,在裂纹尖端释放一对网点。产生的位移是相对张开和滑动变形。如施

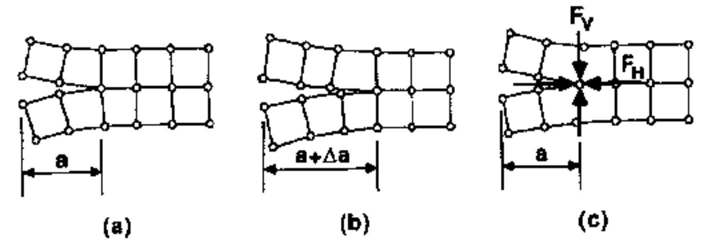


图 12-7 用有限元处理裂纹闭合技术,F_H和F_V是作用于闭合裂纹上的水平和垂直力。(a)初始形态,(b)当释放裂纹尖端节点后的形态,(c)通过施加节点力使释放节点退回起始位置上

加节点力到释放节点上是在两个正交方向上，则有可能使裂纹闭合到原来状态，裂纹顶端两节点位移和力的结果使估计断裂功成为可能。

· p. 548 ·

对图 12-7 中说明的平面条件，G_{I} 和 G_{I} 成为

$$G_{\text{I}}=\frac{F_V\Delta v}{2w\Delta a} \tag{12-66a}$$

$$G_{\text{I}}=\frac{F_H\Delta u}{2w\Delta a} \tag{12-66b}$$

F_H 和 F_V 是水平和垂直裂纹闭合力，Δu 和 Δv 是水平和垂直位移增量，都是使释放节点回到原来位置的所需条件。注意在图 12-7a～c 中说明所施加的远场载荷是常数。对模式 Ⅱ，G_{II} 同样可得到

$$G_{\text{II}}=\frac{F_z\Delta w}{2w\Delta a} \tag{12-67}$$

式中，F_z 是作用在 z 方向的裂纹闭合力(图 12-1)，Δw 是需要闭合裂纹的 z 方向上的位移增量。

公式(12-66)和(12-67)的推导需要闭合裂纹的各元素的尺寸明确。因此，Δa 等于相邻节点的距离。这种约束可以放松，但式(12-66)和(12-67)必须修改来正確估计裂纹闭合力，详见 Rybicki 和 Kanninen(1922)工作。有限元裂纹闭合技术应用于各向异性断裂问题更详细的介绍参见 Wang、Crossman(1950)和 Raju(1957)的报道。

应该观察到释放节点在相反方向上并以相同的幅度出现(反对称)，见图 12-8。这是在有对称裂纹形状的试样遇到的情况，对非对称裂纹形状或者不同材料间的裂纹，释放节点的位移可能不再是等数量级的。

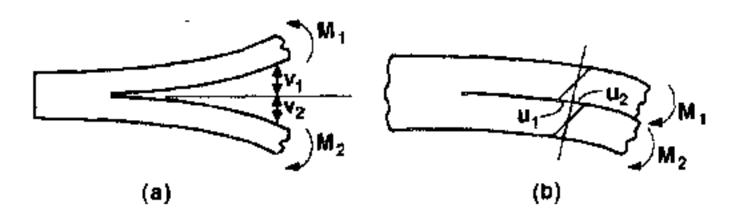


图 12-8　在对称试样中裂纹尖端后面的位移 v_1-v_2 以及 u_1-u_2

12.2.4　混合模式断裂机制

各向同性材料中的裂纹倾向于模式 Ⅰ 条件下生长(Sih 和 Liebowitz，1968)。然而，由于复合材料层板层间存在弱平面，剥离经常在混合模式应力场作用下发生，在混合模式中，正应力和剪应力同时作用在裂纹尖端前面的界面上，在裂纹尖端的裂纹面上同时产生张开位移和滑动位移，在处理具有模式 Ⅰ 和 Ⅱ 混合载荷的二维裂纹问题中，断裂韧性特征必须考虑模式 Ⅰ 和模式 Ⅱ 载荷的相对量。混合模式裂纹问题的大部分分析是使用有限元方法根据节点力和位移计算能量释放速率分量。[如式(12-66)和(12-67)]，为了得到裂纹问题解析的正确有限元结果，围绕裂纹的高度细分网格是必须的。对每一个新的裂纹形状或材料性能的改变，需要新的有限元解。为了克服这种不方便的情况，最近一种梁形试样的断裂模式分析方法已由 Williams(1988 和 1989)，Suo 和 Hutchinson(1990)和 Suo(1990b)提出。

• p. 549 •

球形模式分割法

Williams(1988 和 1989)提出了一种决定断裂试样的 G 及其 $G_{\rm I}$, $G_{\rm II}$ 分量的方法，无须对裂纹顶端应力和位移场作详细分析。这种方法称为"球形模式分割法"(GMPa)。

设想一个总厚度为 $2h$ 的梁状试样，裂纹位于距顶部 h_1 距离之处，距下部的距离为 h_2，见图 12-9。首先，假定只有弯曲分量作用在有裂纹的梁上，能量释放速率可定义为公式(12-57)即

$$G = \frac{1}{w}\left(\frac{\partial W}{\partial a} - \frac{\partial U}{\partial a}\right) \tag{12-68}$$

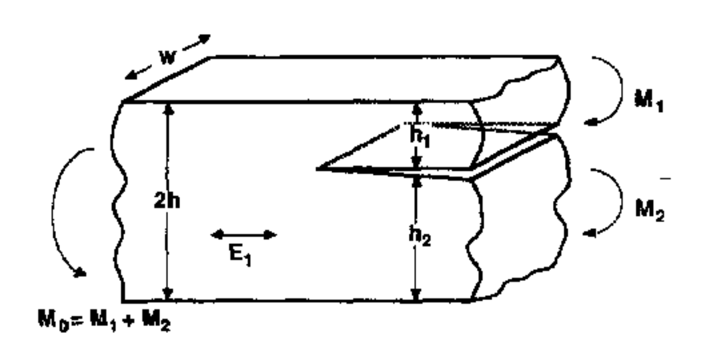


图 12-9 梁式断裂试样施加弯矩

为了计算施加动量所作的功，应考虑位于裂纹长度 a 和 $a+\delta a$ 的横截面 AB 和 CD，见图 12-10。当转动此横截面时弯曲力矩会作功。如果裂纹尖端原来处在 AB 面的 O 点上，扩展到 CD 面的 O′点上，则根据图 12-10 其上和下梁的挠度变化为

$$\left(\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}a} - \frac{\mathrm{d}\phi_0}{\mathrm{d}a}\right)\delta a \qquad (上梁)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}a} - \frac{\mathrm{d}\phi_0}{\mathrm{d}a}\right)\delta a \qquad (下梁)$$

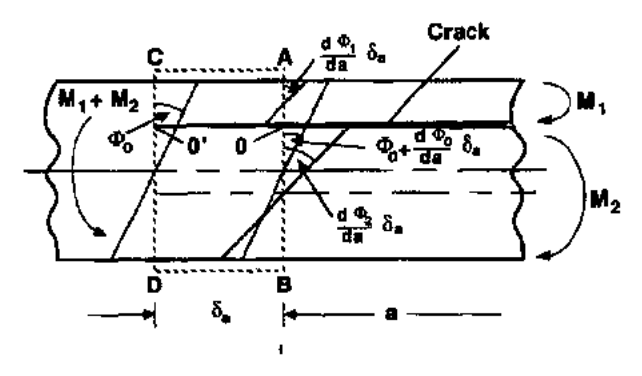


图 12-10 裂纹生长以前及以后时截面的旋转

同时

$$\delta W = M_1\left(\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}a} - \frac{\mathrm{d}\phi_0}{\mathrm{d}a}\right)\delta a + M_2\left(\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}a} - \frac{\mathrm{d}\phi_0}{\mathrm{d}a}\right)\delta a \tag{12-69}$$

• p. 550 •

根据梁弯曲的传统理论，(Gere 和 Timoshenko，1984)，挠度的变化幅度(梁的弯曲度)由下式给出

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}=\frac{M}{EI} \tag{12-70}$$

式中，E 是梁的轴向模量，I 是横截面的惯性力矩。

对图 12-9 和图 12-10 的梁，有

$$\frac{\mathrm{d}\phi_0}{\mathrm{d}a}=\frac{M_1+M_2}{E_1I_0}\quad I_0=\frac{w(2h)^3}{12} \tag{12-71a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}a}=\frac{M_1}{E_1I_1}\quad I_1=\frac{wh_1^3}{12} \tag{12-71b}$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}a}=\frac{M_2}{E_1I_2}\quad I_2=\frac{wh_2^3}{12} \tag{12-71c}$$

引入无量纲参数 $\xi=h_1/(2h)$ 和 $I=wh^3/12$，所作功的变化速率为

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}a}=\frac{1}{8E_1I}\left[\frac{M_1^2}{\xi^3}+\frac{M_2^2}{(1-\xi)^3}-(M_1+M_2)^2\right] \tag{12-72}$$

在梁中每单位长度的应变能由 Gere 和 Timoshenko(1984)给出

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}=\frac{M^2}{2EI} \tag{12-73}$$

对所考虑的梁而言，应变能变化速率为

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}=\frac{M_1^2}{2E_1I_1}+\frac{M_2^2}{2E_2I_2}-\frac{(M_1+M_2)^2}{2E_1I_0} \tag{12-74a}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}=\frac{1}{16E_1I}\left[\frac{M_1^2}{\xi^3}+\frac{M_2^2}{(1-\xi)^3}-(M_1+M_2)^2\right] \tag{12-74b}$$

合并式(12-68)，(12-72)和(12-74)，得到

$$G=\frac{1}{16wE_1I}\left[\frac{M_1^2}{\xi^3}+\frac{M_2^2}{(1-\xi)^3}-(M_1+M_2)^2\right] \tag{12-75}$$

这个公式使之仅依靠裂纹尖端的量(M_1 和 M_2)的计算得到 G 成为可能并避免了需要计算球形试样的柔度。

Williams(1988 和 1989)也考虑了梁的轴向载荷，如果在图 12-9 和 12-10 中用作用在每一个梁的中心面和轴向载荷 P_1 和 P_2 代替力矩 M_1 和 M_2，用相同的分析可得到：

$$G=\frac{1}{4w^2E_1h}\left[\frac{P_1^2}{\xi}+\frac{P_2^2}{(1-\xi)}-(P_1+P_2)^2\right] \tag{12-76}$$

注意载荷 $P_0=P_1+P_2$ 应作用在距离底平面 $h_0=h_1+h_2P_1/P_2$ 上以确保力矩平衡。

在复合材料的实际应用中，裂纹通常是在混合模式应力场之中扩展。复合材料最普通的断裂模式是剥离，或内层断裂，这里裂纹在复合层板的层间树脂富集区扩展，(Wilkins 等，1982)。在不同模式下剥离扩展的研究表明临界值 G 在不同的断裂模式中明显不同(例如，Hashemi，1990；Johnson 和 Mangalgiri，1987；Jordan 和 Bradley，1987；Russell 和 Street，1985)。这些将由表 12-2 的数据来说明，表列出了由纯模型

表 12-2 增韧的石墨-环氧复合材料的应变能释放率(kJ/m²)的临界值(Jordan 与 Bradley，1987)

模式	AS4-3502	T6T145-F155	T6T115-HX205	T6T145-F185
模式 I	0.189	0.520	0.455	2.21
20%模式 I	0.264	0.525	0.796	—
43%模式 I	—	0.548	0.789	
模式 II	0.570	1.27	1.05	2.44

Ⅰ,模型Ⅱ和混合模型Ⅰ/Ⅱ剥离试验所决定的临界值G。因此,有必要分割整体的G成几个分量$G_{Ⅰ}$,$G_{Ⅱ}$和$G_{Ⅲ}$,对于平面条件:

· p. 551 ·

$$G_{Ⅲ}=0 \tag{12-77a}$$

$$G=G_{Ⅰ}+G_{Ⅱ} \tag{12-77b}$$

这里两种模式都存在,在试验中建立合适的混合模式断裂评价,这个将在12.4.7 节中讨论。

Williams(1988和1989)论述了下列条件,对纯模型Ⅱ的载荷来说:

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}a}=\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}a}\ (\text{纯模型 Ⅱ})$$

表明出现梁的等弯曲情况,这会在弯矩$M_{Ⅱ}$施加在上梁以及弯矩$\alpha M_{Ⅱ}$施加在下梁时出现,即

$$\frac{M_{Ⅱ}}{E_1I_1}=\frac{\alpha M_{Ⅱ}}{E_1I_2}\ \text{或}\ \alpha=\left(\frac{1-\xi}{\xi}\right)^3 \tag{12-78}$$

根据Williams(1988和1989),对应于同样幅度相反弯矩的纯模式Ⅰ是$-M_{Ⅰ}$,作用在上梁部分,而$M_{Ⅰ}$则作用在下梁部分,见图12-11,把图12-11的两种情况叠加即可得出

$$M_1=M_{Ⅱ}-M_{Ⅰ} \tag{12-79a}$$

$$M_2=\alpha M_{Ⅱ}+M_{Ⅰ} \tag{12-79b}$$

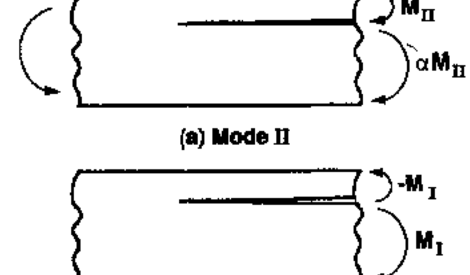


图12-11 相当于(a)纯模式Ⅱ和(b)纯模式Ⅰ的力矩

或者

$$M_{Ⅰ}=\frac{M_2-\alpha M_1}{1+\alpha} \tag{12-80a}$$

$$M_{Ⅱ}=\frac{M_2+M_1}{1+\alpha} \tag{12-80b}$$

将这些表达式代入公式(12-75),有

$$G_{Ⅰ}=\frac{M_{Ⅰ}^2}{16wE_1I}\frac{(1+\alpha)}{(1-\xi)^3}=\frac{1}{16E_1wI}\frac{(M_2-\alpha M_1)^2}{(1-\xi)^3(1+\alpha)} \tag{12-81a}$$

$$G_{Ⅱ}=\frac{3M_{Ⅱ}^2}{16wE_1I}\frac{(1-\xi)(1+\alpha)}{\xi^2}=\frac{3(1-\xi)(M_1+M_2)^2}{16wE_1I\xi^2(1+\alpha)} \tag{12-81b}$$

根据Williams(1988和1989),轴向载荷可相当于纯剪切(模式Ⅱ)。所以同样的分析用于轴向载荷情况得到:

$$P_1=P_{Ⅰ}+P_{Ⅱ} \tag{12-82a}$$

$$P_2=\frac{(1-\xi)}{\xi}P_{Ⅰ}+P_{Ⅱ} \tag{12-82b}$$

· p. 552 ·

代入式(12-76)得到

$$G_{Ⅰ}=0 \tag{12-83a}$$

$$G_{Ⅱ}=\frac{P_{Ⅱ}^2}{4w^2E_1h}\frac{(1-2\xi)^2}{\xi(1-\xi)}=G \tag{12-83b}$$

例子

球状模式分割法可用在普通断裂试样，如双悬臂梁(DCB)，端缺口弯曲(ENF)和端载荷劈裂(ELS)，如图 12-12 所示。这些试样被用来表征剥离断裂，Bascon 等人(1980)和 Wilkins 等人(1982)(用 DCB，试样)，Russell 和 Street(1982)(用 ENF，试样)和 Hashemi 等人(1990)(用 ELS，试样)。

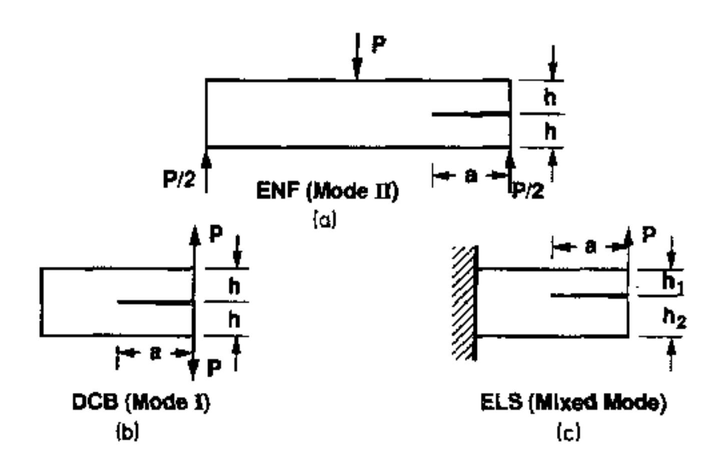


图 12-12　复合材料断裂试样(a)ENF 试样(模式 Ⅱ)；(b)DCB 试样(模式 Ⅰ)；(c)ELS 试样(混合模式)

对 DCB 试样，如图 12-12(a)，有

$$M_1 = -M_2 = -Pa \tag{12-84a}$$

$$\xi = 0.5, \alpha = 1.0 \tag{12-84b}$$

代入式(12-81)得到

$$G_{\mathrm{I}} = \frac{P^2a^2}{wEI} \tag{12-85a}$$

$$G_{\mathrm{II}} = 0 \cdot \tag{12-85b}$$

注意这个分析得到的 $G_{\mathrm{II}} = 0$ 条件，即使裂纹出现非对称情况时($h_1 \neq h_2$)也如此。

对 ENF 试样，如图 12-12(b)，有

$$M_1 = M_2 = Pa/4 \tag{12-86a}$$

$$\xi = 0.5, \alpha = 1.0 \tag{12-86b}$$

从等式(12-81)可得到

$$G_{\mathrm{I}} = 0 \tag{12-87a}$$

$$G_{\mathrm{II}} = \frac{3P^2a^2}{64wE_1I} \tag{12-87b}$$

这与从传统梁理论得出的结果相同(Russell 和 Street，1982)。正如 Williams 指出的那样，由 GMPS 得出 $G_{\mathrm{I}} = 0$，即使是裂纹处于非对称情况($h_1 \neq h_2$)时也是如此。

对于 ELS 试样，如图 12-12(c)所示，

$$M_1 = -Pa \tag{12-88a}$$

$$M_2 = 0 \tag{12-88b}$$

将式(12-88)代入式(12-75)得到

$$G = \frac{P^2a^2(1-\xi^3)}{16wE_1I\xi^3} \tag{12-89}$$

由式(12-81)得到

$$G_{\text{I}}=\frac{(Pa\alpha)^2}{16wE_1I(1-\xi)^3(1-\alpha)} \tag{12-90a}$$

$$G_{\text{I}}=\frac{3P^2a^2(1-\xi)}{16wE_1I\xi^2(1+\alpha)} \tag{12-90b}$$

· p. 553 ·

然后,两种断裂模式作用在裂纹尖端时,张开模式的部分是

$$\frac{G_{\text{I}}}{G}=\frac{1}{[1+\xi^3/(1-\xi)^3](1-\xi^3)} \tag{12-91}$$

这个等式表明 G_{I} 部分仅取决于厚度比,$\xi=h_1/2h$。从实验观点来看,这是一个优点,因为两个模式的比例与裂纹张开无关。比例 G_{I}/G 对 ξ 变化作图如图 12-13 所示,显然 ELS 方法在裂纹接近顶部表面时是纯模型 I,而接近底部表面时是纯模型 II。

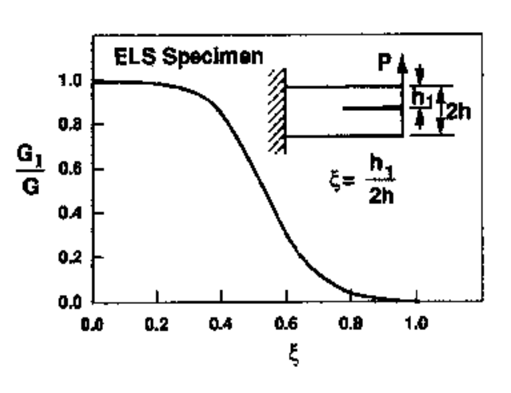


图 12-13 ELS 试样的混合模式(G_1/G)对厚度比 $h_1/(2h)$ 作图

局部模型分割方法(Local Mode Partitioning Method)

模式 I 和模式 II 的应力强度因子和应变能量释放率的交互分析问题已由 Suo 和 Hutchinson(1990)和 Suo(1990b)报道。Suo 和 Hutchinson(1990)处理了各向同性界面断裂,同时,Suo 处理了开裂的正交各向异性材料是与本章内容有关的。图 12-14 的示意图用来说明处于正交各向异性材料无限长条带中一个边界位错(用来说明裂纹顶端奇异性)的解。在条带中没有奇异性的解是由 Airy 应力函数 $\Psi(x,y)$ 获得的结果,见 12.2.2 节和 Suo(1990),将此结果叠加在一个含有边界位错的解上来考察条带边界的牵引作用。这个解使用了复数方法,Lekhnitskii(1981)见 12.2.2 节和傅里叶积分方程。此分析提供了应力强度因子的分析表达式,其中仅一个参数未定。这个参数可由积分方程的数值解中获得,其结果由 Suo(1990b)给出。尽管含有数学程序,其结果仍可相对简单地运用,就像一些断裂机制的分析一样。这个分析称为"局部模型分割法"(LMPS)。

· p. 554 ·

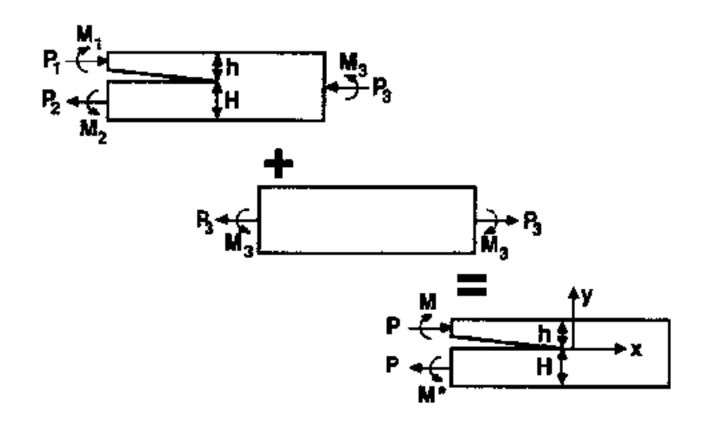


图 12-14 变量的叠加减少

分析

对一个正交各向异性体的裂纹，当裂纹平面是对称主平面之一并且裂纹顶端处于主方向，则裂纹顶端应力为

$$\sigma_y = \frac{K_{\text{I}}}{\sqrt{2\pi r}} \tag{12-92a}$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_{\text{I}}}{\sqrt{2\pi r}} \tag{12-92b}$$

[参考式(12-47b)]，从裂纹顶端应力和位移得到的能量释放速率为[见式(12-61)]

$$G = b_{11}h\left(\frac{K_{\text{I}}^2}{\lambda^{3/4}} + \frac{K_{\text{I}}^2}{\lambda^{1/4}}\right) \tag{12-93}$$

式中的 b_{11} 可由式(12-19c)给出，n 和 λ 是材料参数，由下式得到：

$$\lambda = \frac{b_{11}}{b_{22}} \tag{12-94a}$$

$$n = \sqrt{(1+\rho)/2} \tag{12-94b}$$

式中的 ρ 为

$$\rho = \frac{2b_{12} + b_{66}}{2\sqrt{b_{11}b_{22}}} \tag{12-94c}$$

这些结果与 Sih 等人(1965)得出的结果除了在式(12-46)的应力强度中包括了 $\sqrt{\pi}$ 外其它均互相一致。

考虑图 12-14 出现的问题，应注意到在图 12-14(b)中所示的梁是无裂纹的，应力强度因子和能量释放率必须对图 12-14(a)和 12-14(c)而言是相同的，如力和力矩达到静态平衡则可得到

$$M^* = M + P(M+h)/2 \tag{12-95a}$$

$$P = P_1 - C_1P_3 - C_2M_3/h \tag{12-95b}$$

$$M = M_1 - C_3M_3 \tag{12-95c}$$

式中

$$C_1 = \frac{1}{(1/\eta)+1},\quad C_2 = \frac{6C_1^3}{\eta}$$

$$C_3 = C_1^3,\quad \eta = \frac{h}{H} \tag{12-96}$$

此解是针对在图 12-14c 所示的梁，此梁的能量释放速率为

$$G = \frac{b_{11}}{2}\left(\frac{P^2}{Ah} + \frac{M^2}{Ih^2} + \frac{2PM\sin\gamma}{h^2\sqrt{AI}}\right) \tag{12-97}$$

式中

$$A = \frac{1}{1 + 4\eta + 6\eta^2 + 3\eta^3} \tag{12-98a}$$

$$I = \frac{C_3}{12} \tag{12-98b}$$

$$\frac{\sin\gamma}{\sqrt{AI}} = 6\eta^2(1+\eta) \tag{12-98c}$$

此处$|\gamma|<\pi/2$和$h\leqslant H(\eta\leqslant 1)$。

Suo(1990)在求解公式(12-93)和(12-97)中的两个表达式时发现

$$K_{\text{Ⅰ}}=\frac{\lambda^{3/8}}{\sqrt{2h}}\left[\frac{P}{\sqrt{hA}}\cos\omega+\frac{M}{\sqrt{h^3I}}\sin(\omega+\gamma)\right] \tag{12-99a}$$

$$K_{\text{Ⅱ}}=\frac{\lambda^{1/8}}{\sqrt{2h}}\left[\frac{P}{\sqrt{hA}}\sin\omega+\frac{M}{\sqrt{h^3I}}\cos(\omega+\gamma)\right] \tag{12-99b}$$

• p. 555 •

式中,无量纲函数ω取决于η和ρ,与λ无关,即$\omega=\omega(\eta,\rho)\omega$的幅度限制在:$0\leqslant\omega\leqslant\pi/2$,同时在$P>0$和$M=0$的情况下$K_{\text{Ⅰ}}>0$和$K_{\text{Ⅱ}}>0$。

函数$\omega(\eta,\rho)$可以用对称的DCB断裂试样来测定,图12-12(a)中的$h=H,\eta=1$,考虑在一种特殊载荷$P=0,(P_1=P_3=M_3=0)$并且$M=1$的情况(Suo,1990b)。这种情况下,由式(12-98)可得出

$$A=1/14,I=1/24,\sin\gamma=\sqrt{3/7}$$

$$C_1=1/2,C_2=3/4,C_3=1/8$$

因为这个试样$K_{\text{Ⅱ}}=0$,由式(12-99b)得出$\cos(\omega+\gamma)=0$,其解为$\omega=90^\circ-\sin^{-1}\sqrt{3/7}\approx 49.1^\circ$,由此,$\omega(1,\rho)=49.1^\circ$,与$\rho$无关。通常情况下的$\omega(\eta,\rho)$的数值解如表12-3所示,如果$\omega(\eta,\rho)$对$\rho$的依赖性可忽略,$\omega$可能近似地得到

表12-3　$\omega(\eta,\rho)$的数值(用角度表示)
(Suo,1990b)

η \ ρ	−0.5	0	1	2	3	4
0	51.0	51.7	52.1	52.2	52.2	52.3
0.5	50.4	50.4	50.9	51.1	51.1	51.7
1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1

$$\omega\approx 52.1-3\eta\quad(\text{角度量}) \tag{12-100}$$

例子

考虑图12-12中的DCB,ENF和ELS试样,对DCB试样,如图12-12(a),$\omega(1,\rho)=49.1^\circ$,式(12-99a)所要求的角度$\omega+\gamma$为

$$\omega+\gamma=49.1^\circ+\sin^{-1}\sqrt{3/7}=90^\circ$$

结果使

$$K_{\text{Ⅰ}}=\frac{\lambda^{3/8}M}{\sqrt{2n}\sqrt{h^3I}} \tag{12-101}$$

应变能量释放率$G_{\text{Ⅰ}}=G$(平面应力)由公式(12-93)给出

$$G_{\text{Ⅰ}}=\frac{1}{E_1}n\frac{K_{\text{Ⅰ}}^2}{\lambda^{3/4}} \tag{12-102}$$

将式(12-101)代入式(12-102),得到

$$G_{\text{Ⅰ}}=\frac{M^2}{2E_1h^3I} \tag{12-103}$$

式中$I=1/24$,并且$M=Pa/w$,则$G_{\text{Ⅰ}}$可变为

$$G_{\text{Ⅰ}}=\frac{12P^2a^2}{h^3w^2E_1} \tag{12-104}$$

这就是DCB试样的传统梁理论的解。[参考公式(12-85a)]。

对ENF试样(图12-12b)

$$P_1=P_2=P_3=0 \tag{12-105a}$$

$$M_1=-M_2=Pa/(4w) \tag{12-105b}$$

$$M_3 = 2M_1 \tag{12-105c}$$

由式(12-95)可得到

$$P = -C_2M_3/h = -2C_2M_1/h \tag{12-106a}$$

$$M = M_1 - C_3M_3 = M_1 - 2C_3M_1 \tag{12-106b}$$

$$C_2 = 3/4, C_3 = 1/8 \tag{12-106c}$$

结果,$P=-3M_1/2h$,$M=3M_1/4$。将其代入式(12-99)同时 $\omega(1,\rho)=49.1°$,$A=1/14$,$I=1/24$ 并且 $\gamma=40.9°$,可得出

$$K_{\rm I} = 0 \tag{12-107a}$$

$$K_{\rm II} = \frac{-4.2422\lambda^{3/8}M_1}{\sqrt{2nh^3}} \tag{12-107b}$$

应变释放速率为 $G_{\rm I}$(平面应力)

$$G_{\rm II} = \frac{nK_{\rm II}^2}{E_1\lambda^{1/4}} = \frac{9M_1^2}{E_1h^3} = \frac{9P^2a^2}{16wE_1h^3} \tag{12-108}$$

此式是传统梁理论的结果,见式(12-87b)。

· p. 556 ·

混合模式 ELS 试样如图 12-12(c),可以用与 DCB 和 ENF 试样相同的方法来分析。这是由 Hashemi 等人(1990)进行的,他也将 LMPS 法和 GMPS 法的结果作比较,结果如表 12-4 所示。

表 12-4 ELS 试样的不同厚度比率[$h_1/(2h)$]相对应的 $G_{\rm I}/G_{\rm II}$ 比率采用球形模式(Williams 1988,1989)以及局部模式(Suo,1990b)分割计算的分配表(Hashemi 等,1990)

$h_1/(2h)$	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
G_1/G(球形)	1.00	0.992	0.824	0.571	0.292	0.031	0
G_1/G(局部)	0.623	0.611	0.588	0.571	0.549	0.481	0.377

考察表 12-4 的结果表明,球形和局部模式分割方法预计出差别相当大的不同结果。除了在裂纹位于梁厚度的中心是一致的之外。例如,对薄臂弯曲,$h_1/2h\to0$ 时,用 LMPS 预计了 32%的模式 Ⅱ 的行为而用 GMPS 则预计了 100%模式 Ⅰ 的行为。Williams(1990)和 Hutchinson(1990)最近考察了两种方法的差异,认为球形模式分割法与实验出发的结果有更多的一致性。(Mashemi,1990)。另一方面,Hutchinson(1990)提供了有关裂纹几何的例子,认为梁的传统分析是不充分的,无疑 Suo 和 Hutchinson(Suo,1990b;Suo 和 Hutchinson,1990)的结果在线弹性范围内是正确的。

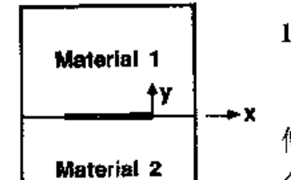


图 12-15 具有界面裂纹的双材料板

12.2.5 双相材料表面的裂纹

图 12-15 示出了一个双相板,有一条中心裂纹承受均匀拉伸。首先两种材料被认为是各向同性的。因为材料在界面处是接合的($y=0$),剪切应力 τ_{xy}沿着边界线发展以维持位移在界面上的连续性,同时在裂纹尖端处产生局部混合。裂纹尖端的应力状态分析(Williams,1959;England,1965;Erdogan,1968;Erdogan 和 Gupta,1971)表明应力分配了均匀断裂奇异值平方根的倒数[见式(12-11)和(12-47)]。此外,应力表现了振荡行为,当接近裂纹

尖端时,应力可以采用复数形式来表达(Hutchinson,1989)

$$\sigma_y + i\tau_{xy} \frac{(K_1 + iK_2)r^{i\epsilon}}{\sqrt{2\pi r}} \tag{12-109}$$

式中,K_1 和 K_2 是双相材料表面应力强度因子,因为 $r^{i\epsilon}=\cos(\epsilon \ln r)+i\sin(\epsilon \ln r)$,当 $r\rightarrow 0$ 时,应力 σ_y 和 τ_{xy}将变得无限大,式中 ϵ 称为振荡指数(Hutchinson,1989),并给出,

• p. 557 •

$$\epsilon = \frac{1}{2\pi}\ln\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) \tag{12-110}$$

式中 β 是

$$\beta = \frac{\Gamma(\mathscr{K}_2 - 1) - (\mathscr{K}_1 - 1)}{\Gamma(\mathscr{K}_2 + 1) + (\mathscr{K}_1 + 1)} \tag{12-111}$$

式中下标 1 和 2 指图 12-15 中的材料 1 和 2,$\mathscr{K}=(3-\nu)/(1+\nu)$为平面应力情况,$3-4\nu$ 为平面应变情况,(ν 是泊松比),并且 $\Gamma=G_1/G_2$,此处 G 是剪切模量(Suo 和 Hutchinson,1990;Dundurs,1969)。

对于平面应变,其相对裂纹面位移是

$$\delta_i = u_i(r,\theta=\pi) - u_i(r,\theta=-\pi)\ (u_1 = u \text{ 并且 } u_2 = v)$$

由 Hutchinson(1989)给出

$$\delta_y - i\delta_x = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \frac{\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)}{(1+2i\epsilon)\cosh(\pi\epsilon)} \cdot (K_1 + iK)\sqrt{r}\,r^{i\epsilon} \tag{12-112}$$

对于平面应力,可用 $1/E_i$ 取代公式(12-112)中的因子$(1-\nu_i^2)/E_i$,结果,当靠近裂纹顶端时,位移也表现出振荡行为。事实上,公式(12-112)指出在裂纹顶端后面的裂纹面穿透。正如几位研究者的观点那样(England,1965;Erdogan,1965;Erdogan 和 Gupta,1971;Hutchinson,1989;Rice,1988;Williams,1959),接触区域通常较塑性区或者断裂过程区小,因此可以忽略不计。K_1 和 K_2 不能直接与远场正应力和剪应力相联系,当单位应力和裂纹长 度变化时,复数量(K_1,K_2)的形式将引起 K_1 和 K_2 相对比例值的变化(Hutchinson,1989;Rice,1988)。为了描述这些表面断裂机制的复杂行为,Hutchinson(1989)和 Suo 和 Hutchinson(1989)建议在分析和应用表面断裂机制时,取 $\beta=0=\epsilon$。当 $\epsilon=0$,$r^{i\epsilon}=1$,在公式(12-109)和 12-112)中,K_1 和 K_2 的普遍意义又将显现出来。

许多研究者作了不同的各向异性材料间界面裂纹的研究(Ma 和 Luo;Raju 等,1988;Sun 和 Mancharou,1987;Suo,1990;Ting,1986 和 1990;Wang,1983;Willis,1971)。这些研究提供了裂纹尖端结构的有用信息,如类似于各向同性双相界面问题、振荡指数、应力强度因子和位移在裂纹表面跳跃等。如 12.2.3 节提到的那样,通过计算能量释放率 G 然后将 G 分成几个分量来估算复合材料的断裂韧性是有意义的。最普通的应用是在 12.2.3 节讨论的裂纹形状的有限元模型和基于裂纹闭合方法的断裂模型分割法,正如本节中将讨论的,复合材料结构的裂纹分析由于具有各种裂纹形状的两相材料的不同本质而变得相当复杂。例如,剥离可存在于不同纤维方向角的层片之间,这就干扰了裂纹平面两侧的材料的对称性,即使层间各材料性能是确定的也会表现出“双相材料”的裂纹问题。

• p. 558 •

Sun 和 Manoharan(1987)可能是首先指出了正交材料中不同取向层裂纹分析中应变

能释放率具有的复杂性.对两个正交板结合在一起,(图 12-15),Sun 和 Manoharan(1987)计算了在载荷作用下能量释放率分量 $G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$。

$$G_{\rm I} = \frac{C_i}{4}\left[\frac{(1+4\varepsilon^2)\pi}{2\cosh(\pi\varepsilon)} + F_1 \lim_{\Delta a\to 0}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{i2\varepsilon} + F_2 \lim_{\Delta a\to 0}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{-i2\varepsilon}\right] \qquad (12\text{-}113a)$$

$$G_{\rm II} = \frac{C_i}{4}\left[\frac{(1+4\varepsilon^2)}{2\cosh(\pi\varepsilon)} - F_1 \lim_{\Delta a\to 0}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{i2\varepsilon} - F_2 \lim_{\Delta a\to 0}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{i2\varepsilon}\right] \qquad (12\text{-}113b)$$

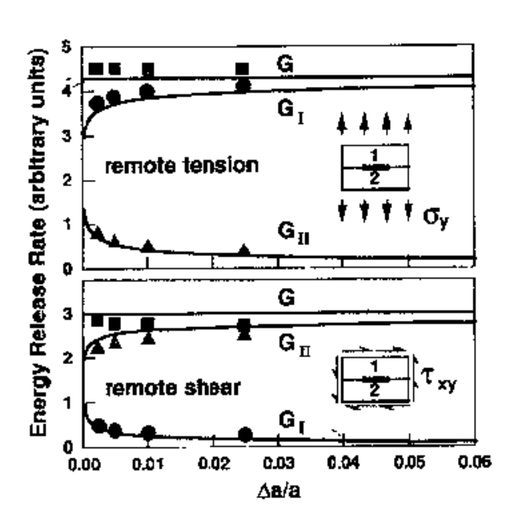


图 12-16 具有界面裂纹的双材料板的应变能量释放率(任意单位),上图处于远距拉伸,下图处于远距剪切。符号■ ●和▲分别表示 G、$G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$(由有限元分析计算出)。实线表示闭合形式的分析结果(摘自 Sun 与 Manoharan1987)

式中 $i=1,2$ 分别对应于拉伸和剪切载荷。常数 C_1,C_2,F_1,F_2,是材料弹性常数和施加载荷幅度的函数,ε 是振荡指数,它是正交材料弹性常数的函数。当裂纹闭合距离(Δa)接近零,指数函数无给定的限制,这意味着在有限元分析中,$G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$ 的计算值将取决于裂纹顶端元素的尺寸,而且在减小该元素尺寸时并不发生收敛,如果把分量 $G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$ 相加,则此结果为

$$G = \frac{C_i\pi(1+4\varepsilon^2)}{4\cosh(\pi\varepsilon)} \qquad (12\text{-}114)$$

全部能量释放速率与裂纹闭合距离接近于零时将不发生振荡。为了进一步考察振荡奇异性对能量释放率分量的影响,Sun 和 Manoharan(1987)用不同裂纹增量 Δa 的双相材料平板进行了有限元研究。拉伸和剪切的结果如图 12-16 所示。

结果表明当裂纹顶端元素尺寸减小时全部能量释放速率保持不变,这是一个收敛的数值解。然而,分量 $G_{\rm I}$,$G_{\rm II}$ 随着裂纹增量的减少并不收敛。$G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$ 的大裂纹增量(或裂纹顶端元素尺寸)出现常数量,不收敛行为是由于振荡应力奇异性造成的。

· p. 559 ·

Raju 等人(1988)研究了当剥离裂纹位于不同取向角层片(−35°/90°)间的自由边界剥离问题的有限元解的收敛性。他们发现当减少裂纹顶端元素的尺寸时全部能量释放速率收敛到一个常数。然而,当减少元素尺寸时,独立分量 $G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$ 并不收敛。Raju 等(1988)同时表明具有奇异性的振荡分量是造成 $G_{\rm I}$ 和 $G_{\rm II}$ 行为不收敛的原因。为了进一步研究所得结果的准确性,他们在层间引入了一个树脂薄层(0.1mm),层中心部位含有裂纹。因为裂纹存在于均匀(各向同性)材料中,所以没有奇异性的振荡分量,这表明,$r^{-1/2}$ 型的传统奇异性恢复了。"裸界面"裂纹和树脂层间裂纹的应变能量释放率在一个很宽的裂纹顶端元素尺寸值 Δ,并以复合材料层厚度 h 加以归一化的条件下用有限元的方法来计算(Raju 等人,1988),其结果如图 12-17 所示。对结果进行比较表明用"裸界面"模型当增加裂纹顶端元素尺寸时可收敛到树脂层情况。Raju 等人(1988)推荐的裂纹顶端尺寸的最小值为 $h/4$ $h/2$。

基于上述讨论,能量释放速率分割成拉伸和剪切分量与两相材料裂纹问题的基本困难有关,应力强度还依赖于物理基础。

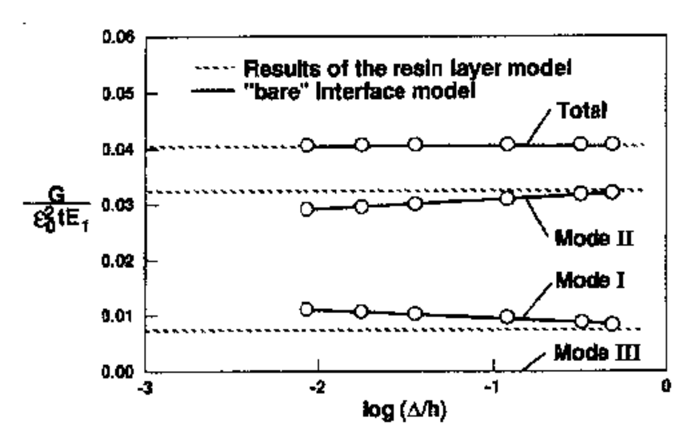


图 12-17　界面裂纹的应变能释放率以及复合材料层板之间夹有薄树脂层的裂纹应变能释放率作为裂纹尖端元素尺寸的函数关系(Raju 等,1988),ε_0 为施加的轴向应变,t 为层板总厚度和 E_1 为层片的主杨氏模量

12.2.6　结合结构中的裂纹

最近引入复合材料层板的提高抗剥离的阻力的概念是将层片和延性树脂薄膜"夹层"结合成层板(Evans 和 Masters,1987;Masters,1987a 和 b)。在提高材料剥离延性的结果下,材料的冲击强度提高很多(Evans 和 Masters,1987;Masters,1987a 和 b)。提高剥离延性的原因在于延性树脂薄膜允许层间裂纹顶端屈服范围有更多的膨胀(Aksoy 和 Carlsson,1991)。在没有"夹层"的复合材料中,弹性层对裂纹顶端附近的塑性区的膨胀有严重的限制作用(Bradley 和 Cohen,1985;Friedrich 等,1989;Hunston,1984)。

· p. 560 ·

一个内层的存在会改变局部应力场,并且可能使断裂韧性的数据减少了处理的复杂性(Aksoy 和 Carlsson,1992;Sela 等,1989;Suo 和 Hutchinson,1989)。应力场的变化有两个主要原因,首先,裂纹通常在薄膜和复合材料界面中扩展,见图 12-18,显示出如 12.2.5 节中讨论的具有振荡应力奇异性的两相材料断裂问题。第二,夹层试样的形状对称性即使远场载荷是对称的也会导致局部混合模式裂纹加载状况,局部混合模式现象被 Suo 和 Hutchinson(1989)称为应力场的"相移",(Phase-Shifting)。

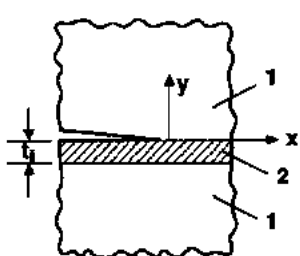


图 12-18　结合结构中的界面裂纹

Suo 等研究了具有各向同性结构的试样的本征应力场(Suo 和 Hutchinson,1989)。作者考虑了半无限裂纹问题,并且导出了在界面处有边界位错的积分公式及裂纹尖端应力渐近(层厚→0)的表达式。远场载荷可用应力强度因子 K_{I} 和 K_{II} 表示,K_{I} 和 K_{II} 如同在均质试样中表达的一样(无内层)

$$K^{\infty} = K_{\mathrm{I}} + \mathrm{i}K_{\mathrm{II}} \tag{12-115}$$

对图 12-18 所示的界面裂纹,界面应力强度由 K_1 和 K_2 表达,应为 σ_y 和 τ_{xy} 由等式(12-109)给出,根据能量和尺寸的讨论,Suo 和 Hutchinson(1989)在远场和界面应力强度之间导出了关系式

$$K_1 + \mathrm{i}K_2 = p(K_{\mathrm{I}} - \mathrm{i}K_{\mathrm{II}})t_i^{-\mathrm{i}\epsilon}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega} \tag{12-116}$$

这里

$$p = \sqrt{(1-\alpha)/(1-\beta^2)} \tag{12-117}$$

其中

$$\alpha = \frac{\Gamma(\mathscr{K}_2+1)-(\mathscr{K}_1+1)}{\Gamma(\mathscr{K}_2+1)+(\mathscr{K}_1+1)} \tag{12-118}$$

β 由等式(12-111)给出，并且 $\Gamma = G_1/G_2$，这里 G 是剪切模量，$\mathscr{K}$ 是如等式(12-111)所定义的那样。函数 $\omega(\alpha,\beta)$ 由界面裂纹有关的积分等式的数值解得到，并由 Sun 和 Hutchinson(1989)列表示出。这样，对应于远场应力强度界面应力强度用因子 p 来表示，相移角度用 ω 来表示，见图 12-19(注意因子 $t_i^{-\mathrm{i}\epsilon}$ 有单位幅度)。

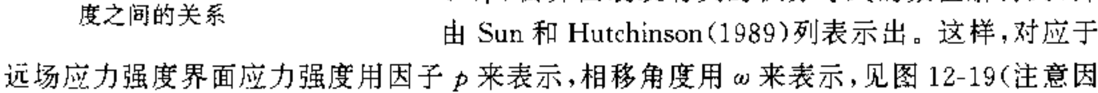


图 12-19 远场和界面应力强度之间的关系

对于 β 项消失的材料组合(即 $\epsilon=0$)，应力强度 K_1 和 K_2 可以用裂纹扩展时的裂纹张开和随后剪切的模式来表示，式(12-116)变成

$$K_1 + \mathrm{i}K_2 = (\sqrt{1-\alpha})(K_{\mathrm{I}} + \mathrm{i}K_{\mathrm{II}})e^{\mathrm{i}\omega} \tag{12-119}$$

相移 ω，见图 12-19。这意味着具有界面层为模式 I 试样在裂纹顶端并不保持模式 I，如 Suo 和 Hutchinson(1989)所示，但变化的程度并不大。

• p. 561 •

可以预期具有各向异性或正交各向异性结构的交织复合材料试样的裂纹扩展分析如同上述讨论的一样复杂。直到现在，还没有各向异性和正交材料的分析结果，但有些数值化的研究，见 12.3.4 节。

12.3 断裂试样

本节将描述复合材料的不同断裂试样，主要集中在先进层板复合材料结构的损伤韧性评价。因为在这些结构中没有增强纤维在层间起作用。特别是，硬质物体冲击载荷在复合材料结构定量分析中是常研究的载荷。这个载荷典型的结果是剥离(ASTM STP 936，1987；Bostaph 和 Elber，1982；Dost 等，1981；Guynn 和 O'Brien，1985；Masters，1985；1987a 和 1987b；Wilkins，1983)。

描述限于平面断裂试样(模式 I 、模式 II 、混合模式 I 和 II)。模式 III 试样的讨论见 Gillespie Jr. 和 Carlsson(1990)。模式 I 、模式 II 和混合模式复合材料断裂试样的讨论见 Carlsson 和 Pipes(1987)，Friedrich(1989)，Gillespie Jr. 和 Carlsson(1990)，和 Wilson 及 Carlsson(1991)。这些结果提供了试样设计，试验，和数据减少方法的信息，因此，这里给出的结果相对简洁。

因为应变能释放速率 G 对用来进行复合材料断裂特性用梁状断裂试样来说在实验上可接受，许多断裂研究都集中在这个参数上，本节的描述也基本上根据这点。

12.3.1 双悬臂梁试样

• p. 562 •

双悬臂梁试样已在 12.2.4 节中讨论过，PCB 试样的形状和载荷如图 12-20 所示，更

便于理解的说明见图 12-20 的说明。通常一个在中心劈裂，两面底部贴接触片的 24 层单向复合材料试样在拉伸机上加载。通过放置一个薄的内层生成预裂纹，在拉伸处理前层板中部平面的典型厚度为 15 −75μm。选择内层材料的插入薄膜的厚度是 ASTM 有关层间破坏试验委员会的标准(ASTM D30.06)和有关出版物所决定的。例如，Martin(1988)。载荷的处理过程和试样的准备条件见 Carlsson 和 Pipes(1987)，以及 Gillespic Jr. 和 Carlsson(1990)。裂纹可能连续扩展，正如初步的 ASTM 操作程序预计的那样(标准试验方法，ASTM，1990)。在载荷-位移对应关系记录的同时，裂纹长度通过试样边缘检测来控制。另一方面，当监视几个加载卸过程后裂纹可能生长加快(Wilkins 等，1982)。这个过程比连续加载的优点是提供了更多裂纹长度测量的机会。更进一步来说，关于裂纹形成机制的信息在整个加载范围内可以获得。见 Ozidl 和 Carlsson(1992a)。

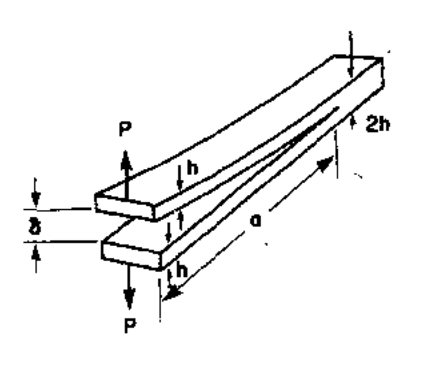


图 12-20　DCB 试验的几何形状

DCB 数据的减少

ASTM(标准试验方法，ASTM，1990)推荐采用实验的柔度标定法(experimental compliance calibration method)，基于 Berry(1963)建议的那样，梁的柔度可表示为

$$C = \frac{a^n}{H} \tag{12-120}$$

式中，a 是裂纹长度，指数 h 和因子 H 是由实验决定的参数，将(12-120)式代入(12-59)式。得到对应于给定裂纹长度的应变能释放率的临界值

$$G_{\mathrm{IC}} = \frac{nP_c(a)\delta_c(a)}{2wa} \tag{12-121}$$

式中，P_c 和 δ_c 是临界载荷和对应于临界载荷的位移，w 是试样的宽度，见图 12-20。Berry 方法的经验基础需要以下事实，即加载梁的端部是弹性地装在试样的多余处，以及层间剪切变形可能影响有限几何试样的结果特别是在实际测试中使用的试样。前文 12.2.3 节已经讨论过 DCB 试样的能量释放率的表达式[(12-85a)和(12-104)式]是仅对无限长的裂纹有效。终端效应在正交各向异性试样中缓慢地失效(Horgan，1982；Carlsson 等人，1986c)，并且需要长的预裂纹长度来满足无限梁的解。Suo 等人(1991)的有限元计算和 Hutchinson 及 Suo(1991)的综述给出了有限几何的 DCB 试样的公式

$$G_{\mathrm{I}} = G_{\mathrm{I}}^{\infty}\left(1 + Y\lambda^{-1/4}\frac{h}{a}\right)^2 \tag{12-122}$$

式中，G_{I}^{∞}是(12-104)式中给出的 DCB 试样的对称能量释放速率，Y 是与材料有关的因子

$$Y(\rho) = 0.667 + 0.149(\rho - 1) - 0.013(\rho - 1)^2 \tag{12-123}$$

ρ 和 λ 用(12-94b 和 c)来定义，平面应力时

$$\lambda = \frac{E_2}{E_1} \tag{12-124a}$$

$$\theta = \frac{(E_1E_2)^{1/2}}{2G_{12}} - (\nu_{12}\nu_{21}) \tag{12-124b}$$

对 DCB 试样，当 $\lambda^{1/4}a/h>1$ 和 $0<\rho<5$ 时，(12-123)式精确到 1%(Suo 等，1991)。

· p. 563 ·

12.3.2 底端缺口弯曲试样

几种模式Ⅱ断裂试样已经用来分析层间破坏试验，见 Gillespie Jr. 和 Carlsson(1990)。普遍采用的模式Ⅱ断裂试样，称为底端缺口弯曲(ENF)试样，由图 12-12 说明。以前 Barrett 和 Foshi(1977)用 ENF 形试样来进行木板的模式Ⅱ断裂研究。Russell 和 Street (1982)将这种方法用来分析复合材料的剥离。

ENF 试样由 24 层单向排列复合材料构成，其中放置一个薄层产生一条初始裂纹，薄层厚度为 7－25μm 放在层板中间。因为 ENF 试样本来不稳定(Carlsson 等人，1986a)，预裂纹成了重要因素，首先，按 ASTM 标准(ENF 试样的试验程序，ASTM D30.02，1987)建议用模式Ⅰ预裂纹，但是，近来更多的实验迹象和物理讨论(O'Brien 等人，1987)提出模式Ⅱ预裂纹或者用极薄的薄膜使之不产生预裂纹作用，这个问题还在研究之中。(ASTM D30.06 小组备忘录)

用传统 3 点弯曲试验进行断裂试验，全部跨距为 2L，在两个支承点之间是 50.8mm，见图 12-12。裂纹长度 a 是 25.4mm(a/L＝0.5)，因此裂纹顶端是在支承点和中间跨距点的中间位置。梁的挠度，δ，在跨度中间用引伸仪或一个 LVDT(线性差动变压器)测量(在载荷点以下)。或者根据十字线的位移，进一步的详细实验说明可由原始的 ASTM 试验(ENF 试样的试验过程，由 ASTM D30.02，1987)和 Carlsson 和 Pipes(1987)以及 Gillespie Jr. 和 Carlsson(1990)给出。当发现裂纹扩展，断裂试验就完成了，由于柔度和临界载荷可用来在研究断裂韧性时减少未知数，因此必须记录下来。

ENF 减少未知参量

这里介绍的减少未知参量方法基本上来自原始 ASTM 标准(ENR 试样的试验过程)所介绍的一种方法。ENF 梁柔度由下式给出(Carlsson 等人，1986a；Carlsson 和 Pipes，1987；Gillespie Jr. 和 Carlsson，1990)：

$$C = \frac{2L^3 + 3a^3}{8E_1wh^3} + \frac{1.2L + 0.9a}{4whG_{13}} \tag{12-125}$$

式中，L 是半跨距长度，a 是裂纹长度，E_1 是梁的轴向弹性模量，w 是梁宽度，h 是梁的半高度(见图 12-12)，G_{13}是层间剪切模量，将(12-125)式代入(12-59)式，经过代数运算，得到模式Ⅱ断裂韧性

$$G_{\text{Ⅱ}C} = \frac{9a^2P_c^2(C - C_s^*)}{4wL^3[1 + 1.5(a/L)^3]} \tag{12-126}$$

式中，P_c 是裂纹扩展的临界载荷，C_s^* 是修正的剪切柔度为

$$C_s^* = \frac{1.2L + 0.6a - 0.2L^3/a^2}{20whG_{13}} \tag{12-127}$$

为了测定实验的断裂韧性，(12-126)式中的 C 代表了由实验决定的 ENF 柔度。(12-126)式给出了一个断裂试验中有限宽度试样的表达式(Salpeker，1988)。(12-87b)和(12-108)式仅是长裂纹和具有高剪切模量 G_{13}的有限梁的解。

· p. 564 ·

应用于正交各向异性 ENF 试样无限形状的另一种 G 的表达式为(Hutchinson 和 Suo，1991)

$$G_{\text{I}} = G_{\text{I}}^{\gamma}\left(1 + Y\lambda^{-1/4}\frac{h}{a}\right)^2 \tag{12-128}$$

式中，G_{I}^{γ}是 ENF 试样的对称能量释放速率，从(12-108)式和

$$Y(e) = 0.206 + 0.078(e-1) - 0.008(e-1)^2 \tag{12-129}$$

式中 λ 和 e 由(12-94a 和 c)式来定义，并且由(12-124)式中在平面应力状态下以工程常数的形式给出。

另一个基于柔性标准的 ENF 试样的断裂韧性评价方法的减少未知量方法已由一些研究者作出评论(ENF 试样的测验过程，ASTM STP936，1987，Carlsson 等，1986b；Gillespie Jr 和 Carlsson，1990；O'Brien，1986)。但是它们比此处提出的方法需要更多的工作，并且在数据上也更分散(ASTM D30. 02. 02 试验组)。ASTM 任务组不推荐此柔度标准。

12.3.3 混合模式断裂试样

如 12.2.4 节中提到的，正交各向异性纤维增强材料中的裂纹通常在混合模式应力场中发现，而且，剥离或界面的韧性取决于载荷模式，当剥离位于相同的各向同性或者正交各向异性材料中，或者双相材料界面裂纹摆动指数 $\varepsilon=0$(以及 $\beta=0$)见 12.2.5 节，其界面应力强度因子 K_1 和 K_2 可测量拉伸和剪切应力奇异性的幅度，以及裂纹顶端的相对张开和剪切位移。正如 Hutchinson 和 Suo(1991)讨论的那样，当系统 $\beta\neq0$ 时可以考虑用 $\beta=0$ 来分析，因为 β 通常较小($\ll1$)可以忽略其对断裂参数的影响。

一个方便的裂纹顶端模式混合法的可由测量角度来 Ψ 得到(Hutchinson 和 Suo，1991)

$$\Psi = \tan^{-1}\left(\frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}}\right) \tag{12-130}$$

这里当界面应力强度因子 K_1 和 K_2 被通用的 K_{I} 和 K_{II} 所取代，因此，对纯模式 I 问题 $\Psi=0$，则纯模式 II Ψ 可表达为±90°，±号表示剪切的方向。

在许多研究中，例如，Hashemi 等人(1990)，Johnson 和 Mangalgiri(1987)，Jordan 和 Bradley(1986)，Jurf 和 Pipes(1982)，Leichti 和 Chai(1992)，Wang 和 Suo(1990)表明断裂韧性 G_c 取决于载荷模式，即

$$G_c = G_c(\Psi) \tag{12-131}$$

这些研究表明剥离和界面韧性通常随模式 II 载荷增加而增加，这是说，随着 Ψ 幅度提高而增大。这个问题将进一步在 12.4.3 节中讨论。随后，剥离和脱粘断裂特征需要混合模式断裂试验。

已有几种断裂试样的设计用来研究复合材料的混合模式剥离断裂。图 12-21 表明了一些较为普通的混合断裂试样。最早混合模式复合材料试样是裂纹搭接剪切试样(cracked-lap shear)(CLS)，如 Wilkins 等(1982)所提出的，CLS 试样(图 12-21a)已被作为标准 ASTM 混合模式复合材料试样的候选试样。但是实际上遇到一些试验上的困难，如形状非线性，以及混合模式 Ψ 范围狭小，因此不是一个普通适用的试样。Jurf 和 Pipes(1982)修改了 Arcan 试样(Arcan 等，1978)，通过用一个单边缺口试样取代原来 V 型缺口试样来提供混合模式断裂数据。见图 12-21(b)。对称的 DCB 试样图 12-21(c)所示是由 Bradley 和 Cohen(1985)所提出的，然而，这些试样需要复杂的加载设置。

• p. 565 •

混合模式弯曲试样如图 12-21(d)所示，是由 Russell和 Street 所提出的，比原先提到的试样容易进行试验，但不允许模式混合有大的变动。底部加载劈裂(ELS)试样由 Hashemi 等(1990)提出图 12-21(e)，已在 12.2.4 节中讨论过，基于球形模式分割法，模式 I 部分，G_{I}/G，可以在 0 和 1 之间变动(图 12-13)，并通过承载梁厚度与整个梁厚度的比率做相应变化。然而应注意，本征模式分割法预测 G_{I}/G 的比率在 0.38 和 0.62 之间变化，对所有范围内的厚度比率，可参见表 12-4。

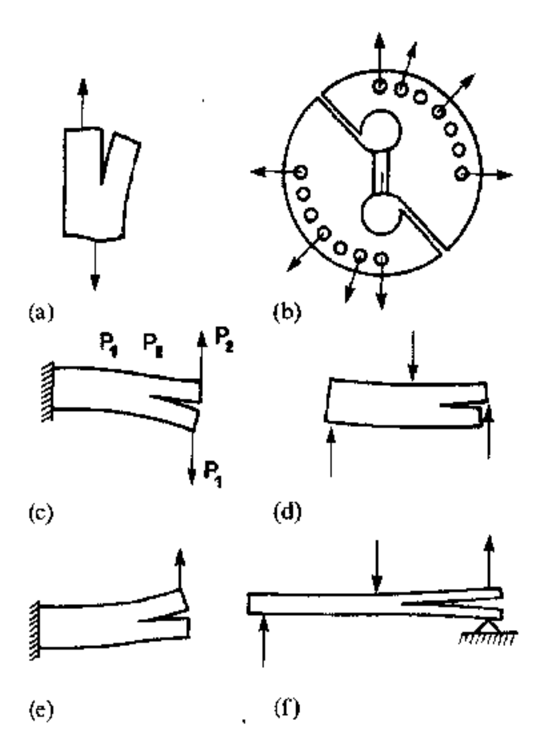


图 12-21 复合材料的混合模式断裂试样
(a)裂纹搭接剪切；(b)改进的 Arcan；(c)不对称 DCB；(d)混合模式的折断；(e)端部载荷劈裂(ELS)和(f)混合模式的弯曲

除了上面讨论的大多数试样的有限范围的模式混合，某些试样当裂纹扩展时还会有不同的模式混合，一个没有上述限制的试样即最近的混合模式弯曲(MMB)试样是由 Crews 和 Reeder(1988)所提出的，见图 12-21(f)。MMB 试验成为 ASTM 标准的候选试样方法，是由于试验方法比较简单，并有较宽范围的混合模式，用 12-22 描述了试样的几何形状。

• p. 566 •

MMB 试验是以上所述的 DCR 和 ENF 试验方法的叠加。如图 12-22 所示，加载杠杆将在 ENF 受载试样的跨距中点上增加一个开放载荷，位于加载点和跨距中点之间的距离 c 上，见图 12-22，决定了向下载荷 P_c 和向上载荷 P_t 的比率，以及模式混合率。纯模式 Ⅱ 对应于 $c=0$，比率 G_{I}/G_{II} 随着距离 c 增加而增加。

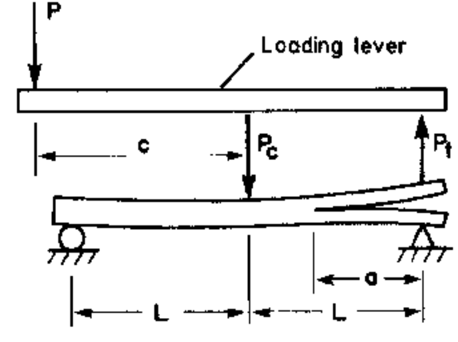


图 12-22 MMB 试验的几何尺寸与加载

Crews 和 Reeder(1988)导出了 G_{I}，G_{II} 和 G 的对称梁理论表达式为

$$G_{I}=\frac{3a^2P^2}{4w^2h^3L^2E_1}(3c-L)^2 \tag{12-132a}$$

$$G_{II}=\frac{9a^2P^2}{16w^2h^3L^2E_1}(c+L)^2 \tag{12-132b}$$

$$G=\frac{3a^2P^2}{16w^2h^3L^2E_1}[4(3c-L)^2+3(c+L)^2] \tag{12-132c}$$

式中几何形状参数如图 12-22 所表示，E_1 是纵向梁模量，模式混合率是

$$\frac{G_{I}}{G_{II}}=\frac{4}{3}\left(\frac{3c-L}{c+L}\right)^2, c\geqslant\frac{L}{3} \tag{12-133}$$

因此，$G_{\mathrm{I}}/G_{\mathrm{II}}$仅是载荷位置 c 和半跨距长度 L 的函数。对 $c<L/3$，(12-133)式无效，因为会产生裂纹对面的接触，这与梁的分析不符。

以上对称梁的表达式对长的裂纹长度和高剪切模量 G_{13} 的梁有效。Crews 和 Reeder (1980)提供了 G_{I} 和 G_{II}的修正表达式，适合于实际断裂试验中有限形状的精确测量。

$$G_{\mathrm{I}} = \frac{3P^2(3c-L)^2}{4w^2h^3L^2E_1}\left[a^2 + \frac{2a}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} + \frac{h^2E_1}{10G_{13}}\right] \tag{12-134a}$$

$$G_{\mathrm{II}} = \frac{9P^2(c+L)^2}{16w^2h^3L^2E_1}\left[a^2 + \frac{h^2E_1}{5G_{13}}\right] \tag{12-134b}$$

式中

$$\lambda = \frac{1}{h^4}\sqrt{\frac{6E_2}{E_1}} \tag{12-135}$$

对(12-134)式的考察可以发现比率 $G_{\mathrm{I}}/G_{\mathrm{II}}$略有取决于裂纹长度的迹象。Crews 和 Reeder (1988)提出了一个典型 MMB 试验的具体分析。然而，可以发现在实际裂纹长度范围内(a =25 到 45mm)，$G_{\mathrm{I}}/G_{\mathrm{II}}$的比率仅有 5%的变动。

MMB 试验的设计直观地使刚性梁具有低韧性值。延性的热塑性复合材料趋向于在相对大的位移下断裂，初始试验装置的杠杆臂的旋转在梁中会引入一个几何上非线性的轴向载荷来减少试样的应变能释放速率(Reeder 和 Crews，1991)。以上梁分析仅为小位移时有效，如果在非线性范围内记录的断裂韧性会减少，这是由于采用上述线性小位移的分析所带来一定的误差。Reeder 和 Crews(1991)最近提出了一个重新设计的 MMB 装置，用于具有相当高韧性的复合材料时，仍可忽略几何非线性。因此推荐使用重新设计的 MMB 装置进行混合模式断裂试验，见 Reeder 和 Crews(1991)。

• p. 567 •

12.3.4 夹层复合材料的测试试样

如 12.2.6 节所讨论的情况，夹层复合材料(图 12-18)因为它们具有抗剥离能力而引起人们相当大的兴趣，夹层复合材料的剥离试验类似于 DCB 和 ENF 试样，见 12.3.1 和 12.3.2 节中给出的模式 I 和模式 II 的均匀复合材料的断裂试验。图 12-23 示出了夹层 DCB 和 ENF 试样的形状，此处分别用“IDCB”和“IENF”表示。

具有各向同性结构的粘接断裂试样的渐近解已在 12.2.6 节中由 Suo 和 Hutchinson (1989)讨论过了。对具有中等厚度中间层或正交各向异性结构的夹层试样，没有裂纹顶端的收敛解。但有理由认为复合材料层板内中间层的存在将影响裂纹尖端场的参数，并且与具有各向同性结构的粘结试样的影响方式相同。

Sela 等(1989)，Ozdil 和 Carlsson(1992b)，Carlsson 和 Aksoy(1991)观察了一个柔性中间层对断裂试样的柔度和能量释放率的影响。在 Ozdil 和 Carlsson(1992b)，Carlsson 和 Aksoy(1991)的 IDCB 和 IENF 试样的观察中，特别强调了混和模式效应的检测。下节将综述最新有限元方法以及对这些试样的梁理论分析。

IDCB 试样

Ozdil 和 Carlsson(1992b)发表了 IDCB 试样的有限元分析，如图 12-23(a)所示，复合材料石墨/环氧其性能为

$$E = 149\mathrm{GPa} \qquad E_2 = E_3 = 9.4\mathrm{GPa}$$

$$\nu_{12} = \nu_{13} = 0.29 \qquad \nu_{23} = 0.54$$
$$G_{12} = G_{13} = 7.5\text{GPa} \qquad G_{23} = 3.1\text{GPa}$$

表 12-5 具有热塑性和热固表中间夹层的复合材料力学性能

性能	单位	热塑性	热固性
E	GPa	4.57	2.45
ν	—	0.40	0.38

表 12-5 中所列的内夹层材料性能是两种典型的用热塑性和热固性树脂制得的有效商用夹层层板，这些材料分别由 TPI 和 TSI 表示。

• p. 568 •

IDCB 试样是用四节点等参数平面应变模式，考虑裂纹平面的两个特征，一种是裂纹位于夹层中间的对称情况，另一种是裂纹位于夹层和复合材料之间的非对称情况。如 12.4.4 节将要讨论的，夹层复合材料的断裂通常在夹层和复合材料之间产生，因此，非对称性试样的分析对实际断裂过程的研究更有意义。

在有限元分析中，考虑一种均匀 DCB 试样(没有夹层)，和具有 16、10、80 和 128μm 厚度的热塑性和热固性夹层的 IBCB 试样。所有试样的长度和厚度保持 120mm 和 3.4mm 不变，与内层厚度无关。所有情况下裂纹长度是 20mm，试样加载为 1N(1mm 宽度试样)。虽然分析局限于特定载荷和试样尺寸，结果将有通用性，载荷幅度和试样尺寸的变化仅能改变应力幅度和位移大小，但不影响其分布特征。

表 12-6 IDCB 试样的柔量 c、$a=20\text{mm}$ $w=1\text{mm}$

中间夹层厚度	裂纹形态[a]	C(mm·N) TPI	TSI
0	S	0.1280[b]	
16	S	0.1294	0.1297
40	S	0.1320	0.1325
80	S	0.1362	0.1373
128	S	0.1416	0.1431
16	A	0.1294	0.1297
40	A	0.1319	0.1325
80	A	0.1361	0.1372
128	A	0.1411	0.1429

[a]"A：不对称 B：对称"；[b] 无中间夹层

TPI 热塑性中间层，TSI 热固性中间层。

柔度

IDCB 试样的柔度 c 可由载荷作用点的垂直挠度 δ 除以施加载荷 P 计算得到。表 12-6 列出了 IDCB 试样的柔度与对称和非对称裂纹特征的夹层厚度的函数关系，可参看 Ozdil 和 Carlsson(1992b)的工作。当夹层厚度达到 16μm 时，内层的存在不明显影响 IDCB 柔度。然而，对较厚的夹层来说，柔度的增加是由于复合材料的层厚造成的，(全部的梁厚度不变)。非对称的影响可以忽略，更柔性的 TSI 具有稍大一些的柔度值。

• p. 569 •

应变能量释放率

应变能量释放率的分量 G_{I} 和 G_{II} 可用 12.2.3 节中的 IDCB 试样的有限元裂纹闭合法来计算，将(12-66)式进行修正来对应于非对称裂纹特征

$$G_{\text{I}} = \frac{1}{2\Delta a}(F_c v_c - F_d v_d) \tag{12-136a}$$

$$G_{\text{II}} = \frac{1}{2\Delta a}(T_c u_c - T_d v_d) \tag{12-136b}$$

式中，F_c 和 F_d，T_c 和 T_d 是正向和切向力，用来闭合裂纹顶端，(同时带动节点 c 和 d)。同样，v_c，v_d 和 u_c，u_d 是正向和切向节点位移(裂纹闭合距离)。

对于对称裂纹情况，$F_c = F_d$，$v_c = -v_d$，以及 $T_c = T_d = 0$，代入(12-136b)式，得到 $G_{\text{II}} =$

0，表明对称裂纹特征是纯模Ⅰ，以及 $G=G_{Ⅰ}$，正如前讨论的一样。非对称特征是混合模式，将 G 分成 $G_{Ⅰ}$ 和 $G_{Ⅱ}$ 拉伸和剪切分量会由于两相材料摆动奇异性而碰到问题。因此，此处表达的 $G_{Ⅰ}$ 和 $G_{Ⅱ}$ 的结果将是定性的，然而全部能量释放速率在物理上是定量的。

表 12-7 给出了对称和非对称 IDCB 试样的能量释放率分量。从表 12-7 的结果分析发现薄的内层的存在对能量释放率影响很小，然而，对厚的夹层，由于加入了柔性内层，能量释放率明显增加。非对称特征提供了比对称时更大的能量释放速率，而且，非对称特征是混合模式，尽管对薄层来说 $G_{Ⅱ}$ 的分量相当小。

• p. 570 •

表 12-7　对称(S)与不对称(A)IDCB 试样的应变能释放率组分，$a=20\text{mm}$，$P=1\text{N/mm}$

中间层厚度(μm)	中间层材料	裂纹形态	$G_{Ⅰ}$ (J/m²)	$G_{Ⅱ}$ (J/m²)	G (J/m²)
0	None	S	7.72	0	7.72
16	TPI[a]	S	8.16	0	8.16
40	TPI	S	8.29	0	8.29
80	TPI	S	8.49	0	8.49
128	TPI	S	8.82	0	8.82
16	TSI[b]	S	8.27	0	8.27
40	TSI	S	8.36	0	8.36
80	TSI	S	8.56	0	8.56
128	TSI	S	8.90	0	8.90
16	TPI	A	8.49	0.09	8.58
40	TPI	A	8.67	0.13	8.80
80	TPI	A	8.97	0.17	9.11
128	TPI	A	9.30	0.33	9.63
16	TSI	A	8.45	0.06	8.51
40	TSI	A	8.65	0.12	8.77
80	TSI	A	8.99	0.20	9.19
128	TSI	A	9.35	0.35	9.70

[a] TPI：热塑性夹层材料 [b] TSI：热固性夹层材料。

应力强度因子

模式Ⅰ应力强度因子由对称 IDCB 几何形状决定，$K_{Ⅰ}$ 是通过球形能量释放率和 12.2 节中提供的 $K_{Ⅰ}$ 和 $G_{Ⅰ}$ 的关系计算的，见 Ozdil 和 Carlsson(1992b)。表 12-8 列出了各种对称 IDCB 试样的计算 $K_{Ⅰ}$ 值。很明显应力强度由于存在柔性层而大幅度下降，$K_{Ⅰ}$ 几乎与层厚度无关，TSI 的 $K_{Ⅰ}$ 下降比 TPI 大，因为 TSI 的杨氏模量较低，见表 12-5。在粘接结合试样中也可以观察到同样的情况(Crews Jr. 等，1988；Sela 等，1989；Wang，1978)。Hutchinson 和 Suo(1991)认为由于柔性结合材料造成的 $K_{Ⅰ}$ 下降为“弹性屏蔽”(“elastic shielding”)作用。结合试样的断裂韧性 K_{IC}，会因为屏蔽效应而增加。

表 12-8　均匀和夹层对称的 DCB 试样的应力强度因子 $a=20\text{mm}$ $P=1\text{N/mm}$

中间层厚度(μm)	$K_{Ⅰ}$ (k·Nm$^{-3/2}$)	
	TPI	TSI
0	368.1[a]	
16	210.6	154.0
40	212.5	154.6
80	215.0	156.5
128	219.1	159.7

[a] 无中间层；TPI：热塑性中间层 TSI：热固性中间层

对称 IDCB 试样的混合模式应力强度因子 K_1 和 K_2 尚未决定，原则上说，K_1 和 K_2 能够由裂纹顶端应力场来决定，但这个过程需要精细的有限元网格，基于 Suo 和 Hutchinson(1989)对具有各向同性结构粘接式断裂试样的分析，有理由认为由于柔性内层的结果使之在正交各向异性的 IDCB 试样中的 K_1 和 K_2 将减小。

减少 IDCB 试样的断裂韧性未知数据

IDCB 试样的结果表明这种试样在薄柔性内层存在时保持纯模式Ⅰ，此外，如前所述，与均匀材料相比较时，薄内层不能很大程度地改变柔度和能量释放率，柔度和能量释放率是整体的量，由悬臂梁中复合材料的刚度所决定。因此，从均匀和对称 DCB 试样的断

裂实验数据用柔度校正程序来测定 G_{IC} 对具有薄夹层的 IDCB 试样也是充分的。然而在大的夹层厚度，混合模式效应会影响结果。

IENF 试样

IENF 试样，如图 12-23b 所示，用剪切变形梁和有限元理论来分析，见 Carlsson 和 Aksoy(1991)。下面将综述这些结果。

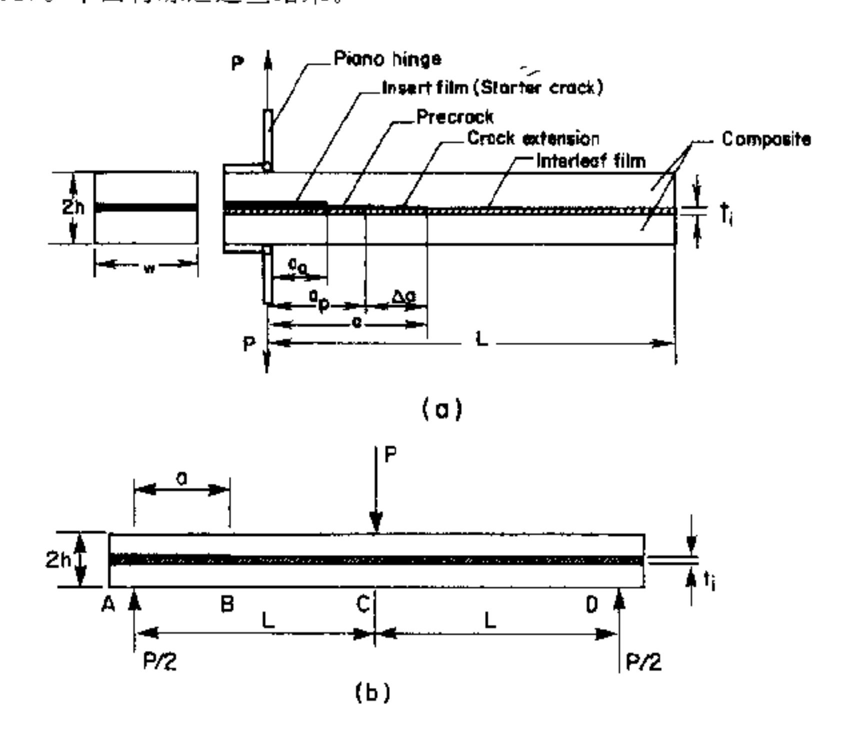


图 12-23　含有中间夹层的断裂破坏试验(a)IDCB 试样(b)IENF 试样

• p. 571 •

梁理论分析

采用图 12-23b 中的几何符号，则 IENF 的柔度为

$$C = \frac{L^3(D'_{11})_{BC}}{6w} + \frac{L(A^*_{55})_{BC}}{2wk} + \frac{a^3[(D'_{11})_{AB} - (D'_{11})_{BC}]}{12w} \qquad (12\text{-}137)$$

式中，L，w 和 k 分别是半跨距长度，梁宽度和剪切校正因子($k=5/6$)，D'_{11} 和 A^*_{55} 是倒置弯曲元素的剪切刚度矩阵，由 Carlsson 和 Aksoy(1991)所定义。下标 AB 和 BC 表示剥离和无损伤梁的截面，见图 12-33(b)，能量释放率为

$$G = \frac{P^2a^2[(D'_{11})_{AB} - (D'_{11})_{BC}]}{8w^2} \qquad (12\text{-}138)$$

注意，由于近似处理，在对称和非对称裂纹形状方面进行梁的分析没有区别。

有限元分析

为了数值计算柔度和能量释放速率分量，Carlsson 和 Aksoy(1991)进行了 IENF 形状的一个两维平面应变有限元分析。作者没有考虑应力强度因子。而对 IDCB 试样，研究了对称和非对称(两相材料)的裂纹形状。复合材料和热固性夹层的材料性能如表 12-5 中所示，如前面讨论的 IDCB 试样一样。

考虑具有 12.7μm，25.4μm，76.2μm 和 127μm 厚的夹层试样和均匀试样，对所有情

况而言，裂纹长度(a)是 25.4mm，试样长度(L)是 50.8mm，($a/L=0.5$)。全部梁厚度对所有试样均保持 3.43mm 不变，梁宽度为(w)25.4mm。IENF 试样的柔度，由在梁中央的挠度 δ 除以施加载荷 P 来决定，应变能释放速率分量 G_I 和 G_{II} 用有限元裂纹闭合方法计算，(12-136)式在所有的对称和非对称形状中，没有发现裂纹张开，表明 IENF 是纯模式 Ⅱ。

表 12-9 提供了具有 12.7 和 25.4μm 厚内层的对称和非对称 IENF 试样的柔度和能量释放率。对这个范围的夹层厚度而言，裂纹的非对称性对柔度和能量释放率的影响可以忽略不计。

表 12-9　具有对称(S)和不对称(A)(界面)裂纹位置的柔量和能量释放率；$a=25.4$mm，$L=50.8$mm，$w=25.4$mm，$P=4.44$N

中间层厚度 (μm)	$C[(m/N)\times10^{-5}]$ S	$C[(m/N)\times10^{-5}]$ A	$G_{II}[(J/m^2)\times10^{-2}]$ S	$G_{II}[(J/m^2)\times10^{-2}]$ A
12.7	4.190	4.189	1.320	1.330
25.4	4.222	1.220	1.330	1.360

表 12-10 提供了有限元(对称裂纹位置)和梁理论结果的比较，(12-137)和(12-138)式表示 IENF 柔度和能量释放率，有限元分析给出比梁理论值稍微大的柔度值。并且两种方法预测的应变能量释放率趋于一致，因此，更方便的梁理论能用来实验估计模式 Ⅱ 的断裂韧性。

表 12-10　IENF 试样(热固性夹层，对称裂纹位置)的柔量和能量释放率，由梁理论(BT)和有限元(FE)来进行计算 $a=25.4$mm，$L=50.8$mm，$w=25.4$mm，$P=4.44$N

中间层厚度 (μm)	C_{FE} [(m/N)×10^-[illegible]]	C_{BT}	G_{FE} [$(J/m^2)\times10^{-2}$]	G_{BT}
0	4.157	4.137	1.260	1.230
25.4	4.222	4.153	1.330	1.340
76.2	4.330	4.193	1.530	1.620
127	4.431	4.239	1.730	1.720

减少 IENF 试样断裂韧性的未知量数据

对表 12-10 的考察可发现夹层 ENF 试样的柔度和能量释放率比均匀试样稍大，裂纹生长对 ENF 和 IENF 试样不稳定（Carlsson 和 Pipes，1987；Aksoy 和 Carlsson，1992)，而断裂韧性评价是基于柔度和在一个给定裂纹长度上的临界载荷，与推荐的 IDCB 试样的柔度校正法相反。

Aksoy 和 Carlsson(1992)概括了 IENF 试样的减少未知量数据的方法，复合材料适当的弹性模量 E_1 是由 (12-137)式反复计算直到计算的柔度与实验计算值相一致。以得到的弹性模量 E_1 代入(12-138)式与裂纹扩展的临界载荷 F_c 一起得到断裂韧性，详见 Aksoy 和 Carlsson 工作(1992)。

12.4　断 裂 数 据

复合材料的实验断裂特征将在本节中讨论。但描述局限于在各向异性正交梁试样中裂纹平行于纤维和夹层复合材料的断裂。

由于上述限制，断裂韧性的实验确定显得更为直接，但是实验发现内层断裂韧性对实验参数相当敏感，用 12-24 描述了可能影响裂纹生长阻力的微观机制。试验中断裂能测量与下述机制有关：主裂纹断裂表面的形成、基体中裂纹尖端形成塑性区造成的塑性发散和塑性区的转移、裂纹前端无损伤纤维引起的裂纹桥联、还有平行于主裂纹的微裂纹和二次裂纹的形成。

这些机制中的一些与裂纹扩展过程有关，例如，纤维桥联趋向于随着裂纹扩展而建立

增长，并且必须用阻力曲线（R-curve）来描述断裂过程。裂纹顶端塑性区也可能随裂纹扩展而增长。

• p. 573 •

裂纹顶端塑性区的尺寸对基体材料的体积分数灵敏，因为纤维通常是线弹性的，并且限制着裂纹顶端塑性区的发展，通过夹层达到了使塑性区尺寸和断裂韧性的大幅提高，正如本节即将讨论的那样。此外，基体可能表现粘弹性和粘塑性效果，同时，断裂阻力取决于变形速率和温度。

另一个影响 R 曲线的复杂问题是在复合材料的加工过程中形成预裂纹的方法，并且在实际断裂试验以前预裂纹的扩展。图 12-24 说明了复合材料加工后裂纹顶端的情况，裂纹起动层薄膜放置在所希望的裂纹平面的层板之间，在复合材料的层合过程中，典型的插入层是一个 7—25μm 厚的 PTFE，或者涂有脱粘剂的聚合物膜。如图 12-25 所描述的那

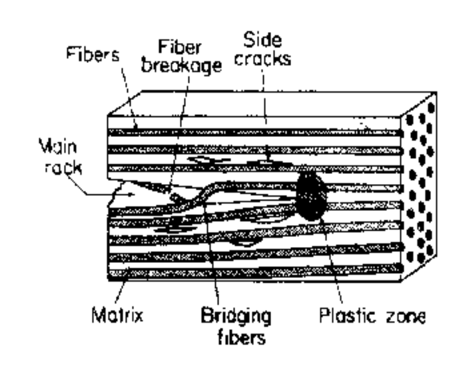


图 12-24　层内断裂的能量吸收机制的说明（Friedrich 等，1989）

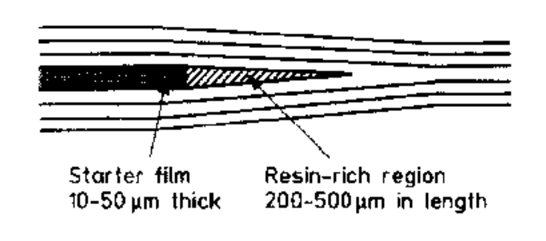


图 12-25　复合材料层合板引发开裂薄膜和富树脂区

样，一个翅膀形状的树脂区在插入薄膜前端的层面形成，并且裂纹直接沿着起动薄膜顶端扩展的断裂试验会导致相当大的韧性值，因为此处有相当高的树脂含量（Martin，1988；Murri 和 O'Brien，1985）。为了减少插入层的影响，它的厚度应保持尽量小。ASTM 推荐针对 DCB 试验的最大膜厚为 13μm，（ASTM 任务组备忘录）。另外一方面，纤维的桥联，如图 12-26，在短裂纹长度模式 I 载荷下会扩展，因此，预裂纹距离将保持最小。事实上，ASTM 推荐针对 DCB 试验为无裂纹试样（ASTM 任务组备忘录）。纤维桥联在多向复合材料层板内不发生，因此对应于有纤维桥联贡献的断裂韧性在复合材料结构的破坏韧性评价中不予使用。讨论还带来另外一个问题，即称为预裂纹的载荷适应模式。早先，模式 I 预裂纹被建议用作为大多数断裂试验，但是在一些系统中发生的严重纤维桥联会将注意力改变到剪切驱使预裂纹（shear driven precrack）或者设有预裂纹薄膜的试样（ASTM 任务组D30. 02. 02会议，欧洲断裂研究组，和 1989 日本工业标准，ASTM 任务组备忘录）。这个情况正由标准事务组织研究之中。

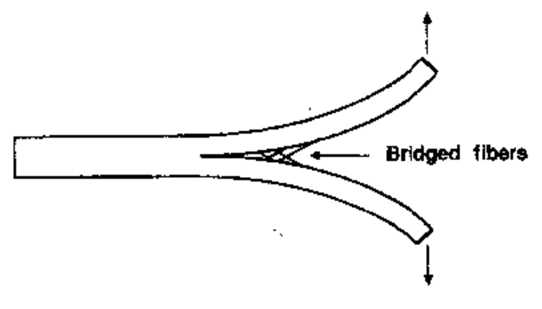


图 12-26　在模式 I 载荷时的纤维桥联示意图

12.4.1 模式 I 断裂数据

一个可理解的模式 I 内层断裂试验和数据已由 Davies 和 Benzeggagh(1989)给出。在本节中,只有在树脂基复合材料模式 I 产生的一些实验断裂数据会发表出来。

• p. 574 •

R 曲线效应

正如本节中所讨论的,裂纹顶端桥联纤维的拔出和断裂(图 12-24 和 12-26)是模式 I 断裂试验的普遍现象。在首次载荷增量中($\Delta a=0$),当剥离从插入薄层顶端的起动裂纹处扩展时,如图 12-25 所示,没有纤维桥联,并且裂纹两端位移最小。当裂纹生长时,裂纹表面变得更加分离,桥联纤维可能断裂或从基体中拔出,这将造成断裂韧性的增加,裂纹进一步扩展,通常能够达到对应于每单位裂纹面积桥联纤维数量平衡的稳态韧性,见图 12-27。

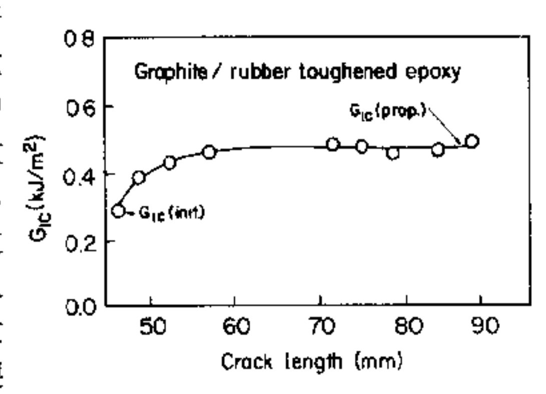


图 12-27 用 R 曲线来描述石墨-橡胶增韧环氧复合材料的阻止模式 I 断裂的效果

图 12-27 中所示的 R 曲线可以由对应于薄膜层预裂纹的裂纹扩展的初始值 G_{IC}(init)和一个稳态的扩展值 G_{IC}(prop)来表征。如 Hashemi 等(1990)说明的那样,G_{IC}(init)对一个复合材料系统而言不是唯一值,因为 G_{IC}(init)取决于插入层顶端预裂纹的数量。为了获得完整的 R-曲线,Hashemi 等人(1990)指出预裂纹的量(插入薄膜顶端生长的裂纹)必须保持最小。起始裂纹处直接扩展剥离可能导致过高地估计初始韧性值 G_{IC}(init),这是由于插入薄膜顶端的树脂富集区造成的(见图 12-25)。图 12-27 所示的随着裂纹扩展断裂韧性增大还可能由于塑性变形程度的提高和裂纹顶端的微裂纹的形成。

温度和速率效应

因为聚合物基体通常是粘弹性或粘塑性的,温度和应变速率的改变将影响断裂韧性,Shivakumar 和 Crews(1987)提出了塑性能量发散对断裂韧性 G_{IC}的贡献与裂纹顶端塑性区的高度成正比。预裂纹导致了塑性区的形成,同时对预裂纹试样的断裂试验会导致了塑性区的转变。因此,新形成塑性变形材料的体积必须要与垂直于裂纹平面的塑性的尺寸成正比。为了考察速率和温度对断裂韧性的效应,应该考虑影响塑性区高度的因素。没有纤维桥联的模式 I 裂纹顶端塑性区的高度是:(对平面应变,Ozdil 和 Carlsson(1992c))

$$h_p=\frac{K_I^2}{2\pi\sigma_y^2}\left[\frac{2}{3}-(1-2\nu)^2\right] \tag{12-139}$$

• p. 575 •

式中,K_I 是模式 I 应力强度因子,σ_y 是基体材料的屈服强度。

必须指出(12-139)式仅在塑性区在复合材料层间的树脂层内才有效。当这层较薄的时候,如厚度为 8—32μm(Bradley 和 Cohen,1985;Friedrich 等,1989;Hunston,1984),刚性纤维增强层将对塑性区施加严重压缩,这将限制塑性区的高度,从而限制了断裂韧性(Bradley 和 Cohen,1985;Friedrich 等,1989;Hunston,1984)。因此塑性区模式要小心使

用，但是它在说明速率和温度对断裂韧性的影响时还是相当有用。

对一个粘弹性基体，断裂韧性 K_{IC} 通常随着应变速率和屈服强度提高而迅速减小，例子见 Friedrich 等(1991)。一个高的应变速率估计会导致在复合材料中产生小的塑性区高度，从而减小了断裂韧性 G_{IC}。提高温度将软化树脂基体并降低屈服强度，温度对 K_{IC} 的影响通常很少报道，(12-139)式将可预测随温度的提高塑性区高度及断裂韧性也随之提高。图 12-28 和 12-29，是来自 Friedrich 等(1989)，Smiley 和 Pipes(1987a)，以及 Hashemi 等(1990)。他们提供了石墨纤维增强热固性和热塑性基体的速率和温度与 G_{IC} 的关系，其趋势同以上讨论的塑性区是一致的。

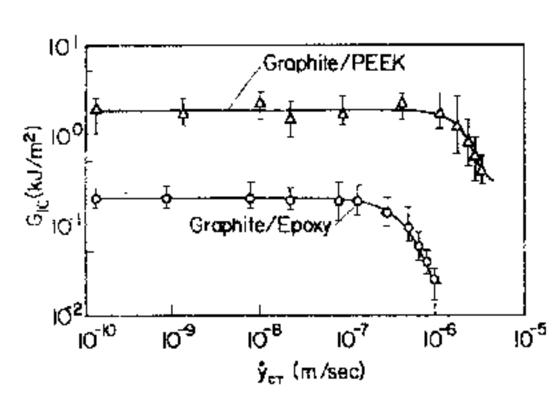


图 12-28　石墨-环氧和石墨-PEEK 复合材料的模式 I 断裂韧性 G_{IC} 对裂纹尖端张开速度作图(Friedrich等，1989；Smily 与 Pipes，1987)

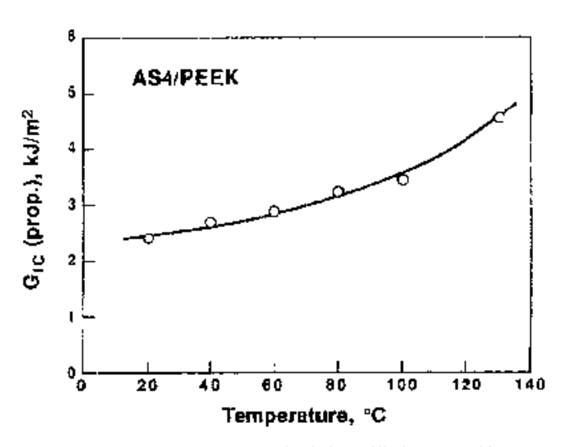


图 12-29　石墨-PEEK 复合材料模式 I 断裂韧性 G_{IC}(扩展)对温度作图(Hashemi 等，1990)

12.4.2　模式 II 断裂数据

· p. 576 ·

许多研究者研究了模式 II 内层断裂(Carlsson 等，1986b；Hashemi 等，1990；Martin 和 Murri，1990；Murri 和 O'Brien，1985；O'Brien 等，1987；Russell 和 Street，1982 和 1985；Trethewey 等，1988)。通常观察到的结果是对脆性树脂复合材料模型 II 断裂韧性 G_{IIC} 大于 G_{IC}，但是提高基体韧性可使 G_{IC} 接近 G_{IIC}。对应于断裂韧性的微观机制已在 12.4 节中讨论过并在图 12-21 中说明，裂纹顶端的塑性变形是主要的能量吸收机制，因为纤维桥联吸收的能量在剪切情况时(模式 II)小于拉伸情况(模式 I)，见(Hashemi 等，1990)。因此，以上讨论的对模式 I 断裂试验的塑性区必须修正来解释模式 II 断裂韧性。

图 12-30 表明石墨-PEEK 复合材料模式 II 的 R 曲线(Hashemi 等，1990)。不同的符号代表不同的预裂纹长度，所观察的 R 曲线说明纤维桥联不是模式 II 复合材料断裂的主要因素。R 曲线开起部分的初始机制是裂纹顶端的塑性，裂纹顶端的塑性随着裂纹生长在裂纹顶端剪切场作用下发展。必须指出 PEEK 是具有相当韧性的工程热塑性材料，对于相对脆性基体而言，是不能得到这样的 R 曲线的。

Friedrich 等(1989)，Carlsson 等(1986b)，Smiley 和 Pipes(1987b)研究了模式 II 断裂的速率效应，图 12-31 描述了 G_{IIC}(init)随裂纹顶端滑移速度的变化，与模式 I 断裂韧性相似，见图 12-28，在高裂纹顶端滑移速度下 G_{IIC} 迅速下降。

温度对石墨-PEEK 复合材料的 G_{IIC} 的作用如图 12-32 所示，可以看出与 G_{IC} 相似，图

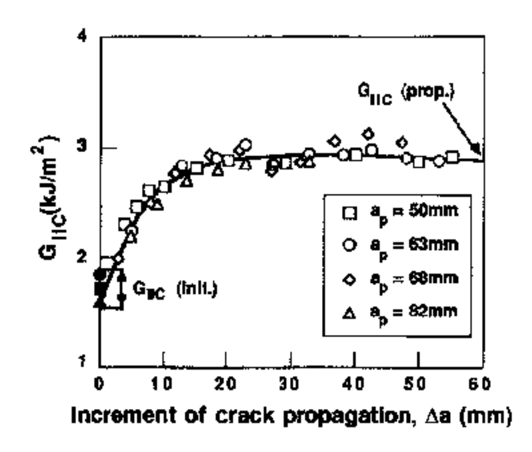


图 12-30 用 R 曲线描述石墨-PEEK 复合材料阻止模式 Ⅱ 断裂的作用(Hashemi 等,1990)

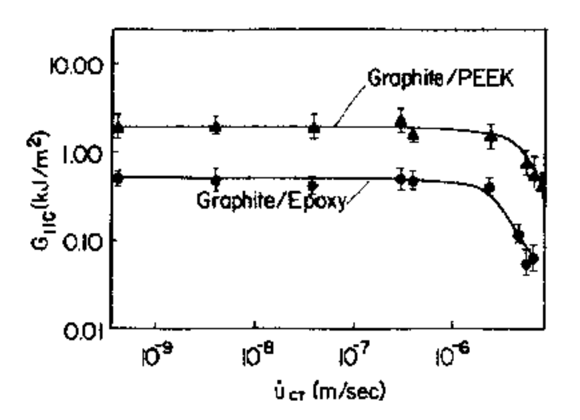


图 12-31 石墨-环氧和石墨-PEEK 复合材料模式 Ⅱ 断裂韧性 G_{IIC}(起始)对裂纹尖端滑移速度作图(Friedrich 等,1989;Smiley 与 Pipes,1987)

12-29 示出 G_{IC}随温度提高而增加。

· p. 577 ·

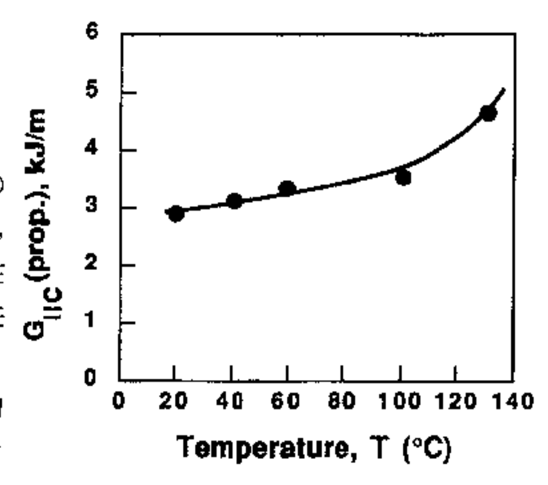


图 12-32 石墨-PEEK 复合材料的模式 Ⅱ 层间断裂韧性 G_{IIC}(扩展)对温度作图(Hashemi 等,1990)

12.4.3 混合模式断裂判据

本节由于拉伸(模式 Ⅰ)和剪切(模式 Ⅱ)应力在裂纹顶端的相结合而得出断裂数据,在 12.4 节中已经讨论了其微观机制,同时在 12.4.1 节中详细讨论的塑性区也应当用来进行混合模式断裂的分析。

如 12.3.3 节中所讨论过的,复合材料的完整断裂特性需要混合模式试验,首先由 Wu(1967)认识到,他研究了轻木和玻璃—聚合物复合材料的内层断裂,形成了一个"最佳配合"说明应力强度因子的断裂模式

$$\frac{K_{\rm I}}{K_{\rm IC}} + \left(\frac{K_{\rm II}}{K_{\rm IIC}}\right)^2 = 1 \tag{12-140}$$

复合材料内层断裂特征的多数方法是用应变能量释放速率分量,服从下列断裂判据(Russell 和 Street,1985)

$$\left(\frac{G_{\rm I}}{G_{\rm IC}}\right)^m + \left(\frac{G_{\rm II}}{G_{\rm IIC}}\right)^n = 1 \tag{12-141}$$

这里 m 和 n 指数是由实验数据的曲线拟合所得到的。Johnson 和 Mangalgiri(1987)收集了具有各种树脂韧性的复合材料的混合模式内层断裂韧性数据,如图 12-33 所示,一条直线对应于(12-141)式中的 $m=n=1$,能很好地符合实验数据,即

$$\frac{G_{\rm I}}{G_{\rm IC}} + \frac{G_{\rm II}}{G_{\rm IIC}} = 1 \tag{12-142}$$

发现比率 $G_{\rm IIC}/G_{\rm IC}$随着树脂韧性的提高从 0.1 提高到 1.0,对于延性树脂 $G_{\rm IIC}\approx G_{\rm IC}$,全

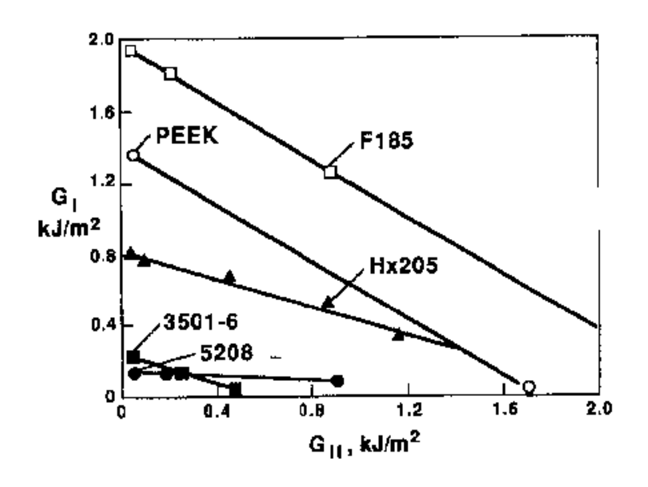


图 12-33　不同石墨纤维复合材料的混合模式层间断裂韧性数据，仅有基体材料在图中标出

部应变能量释放速率控制了在纯模式或者混合模式条件下的裂纹扩展，然而，一般情况下全部断裂能量近似处理必须小心使用，因为G_{Ic}很少等于G_{Tc}。最近石墨-PEEK复合材料的混合模式断裂研究已由Reeder和Crews(1991)和Hashemi等(1990)提出。图12-34表现了一种由MMB试验测定的石墨-PEEK复合材料的剥离韧性，如图12-34所示，其结果支持了线性混合模式判据，见(12-142)式。

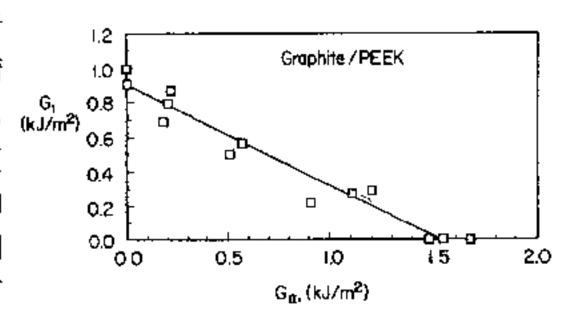


图 12-34　石墨-PEEK复合材料混合模式的层间断裂韧性(Reeder与Crews，1991)

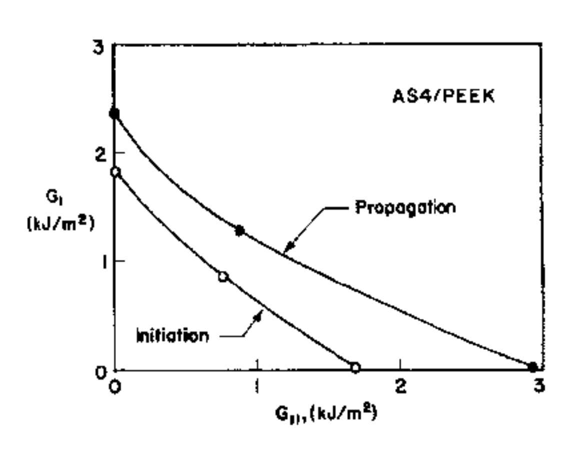


图 12-35　石墨-PEEK复合材料的混合模式层间断裂韧性数据(Hashemi等，1990)

• p. 578 •

单向复合材料的混合模断裂特征由R曲线效应表示是模糊不清的，见图12-35。图12-35所示G_{Ic}(init)和G_{Ic}(prop)的不同，是由于不同程度的裂纹顶端的塑性和纤维桥联决定的，参见本节的前面的讨论。图12-35中表示的初始韧性的混合模式断裂韧性数据，均为大于图12-33和12-34中列出的石墨-PEEK系统数据，特别是在高的G_{II}/G_I比率情况下，这个可能由于材料加工的不同或者预裂纹的施加方法不同引起的。

图12-36表示了温度对混合模式断裂韧性的影响，如同以前讨论过的模式Ⅰ和模式Ⅱ断裂韧性的影响一样。除了在室温(20℃)，图12-36的数据是近似于线性混合模式判据，见(12-142)式。

12.4.4　夹层复合材料的模式Ⅰ和模式Ⅱ断裂数据

夹层复合材料的断裂韧性特征已有不少研究者报道过，如Aksoy和Carlsson，1991和

1992；Evans 和 Masters，1987；Master，1987a 和 b；Ozdil 和 Carlsson，1992b；Sela 等，1989。所有这些研究报道了模式Ⅰ和模式Ⅱ断裂韧性的大量评价，本节中将简要综述 Aksoy 和 Carlsson（1992），Ozdil 及 Carlsson（1992a）的实验结果。

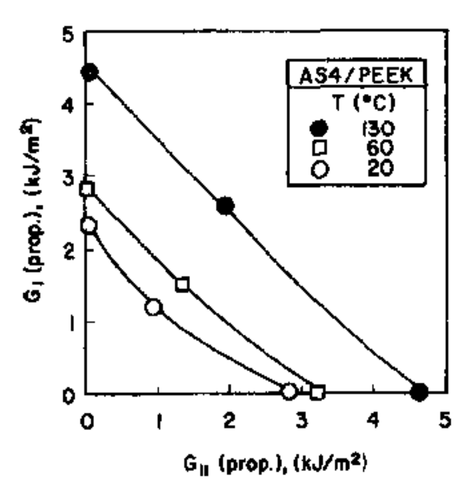


图 12-36　石墨-PEEK 复合材料在不同温度时的混合模式层间断裂韧性数据（Hashemi 等，1990）

模式Ⅰ和模式Ⅱ断裂分析（Aksoy 和 Carlsson，1992；Ozdil 和 Carlsson，1992a）使用了单向石墨-环氧复合材料，具有不同范围厚度的热塑性（TPI）和热固性（TSI）内层。由于实验断裂研究的模式Ⅰ（IDCB）和模式Ⅱ（IENF）断裂试样（见图 12-23），具有同 12.3.4 节中分析的相同的形状、尺寸和材料性能。模式Ⅰ断裂研究试样其内层厚度为 16 和 129μm 的 TPI 材料，或 59μm 至 214μm 的 TSI 材料。对模式Ⅱ断裂研究（Aksoy 和 Carlsson，1992）对应的 TPI 和 TSI 厚度范围分别是 12.7—127μm 和 43—429μm。必须指出，一些夹层断裂试样是弱结合，这样就提高了潜在的断裂韧性。本节中，其主要将限制在具有相当粘接力的试样上。对更详尽的讨论，见参考文献（Aksoy 和 Carlsson，1992；Ozdil 和 Carlsson，1992a）。

• p. 579 •

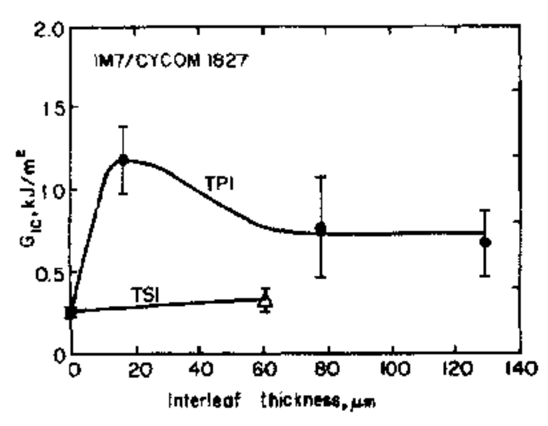


图 12-37　石墨-环氧复合材料中有热塑中间夹层（TPI）和热固中间夹层（TSI）时模式Ⅰ断裂韧性对中间层厚度作图（Ozdil 与 Carlsson，1992a）

对模式Ⅰ断裂韧性评价中减少未知量是根据经验的柔度校正过程来处理的，是由 ASTM 对 DCB 试样所提出的。同时，模式Ⅱ断裂韧性评价法是基于梁理论，参见 12.3.4 节和 Aksoy 和 Carlsson（1992）的工作。

图 12-37 表示 G_{Ic}随夹层厚度变化。TPI 在厚度 R 为 16μm 情况下把断裂韧性提高了将近 5 倍，过厚的夹层并不进一步提高 G_{Ic}。59μm 的 TSI 提高了 G_{Ic}与基线相比大约增加 30%。较厚的 TSI 也研究过，但其由于粘接问题在低载荷下试样就破坏了。值得注意的是，Sela 等（1989）研究了热固性（FM300）夹层复合材料表现出较大的 G_{Ic}提高，这个表明热固性内层具有潜在韧性。然而，厚的热固性夹层可能是需要的，Sela 等研究过最薄的 FM300 夹层为 100μm。

• p. 580 •

经断裂过程的微观观察后（Ozdil 和 Carlsson，1992a）指出 IDCB 试样，其较大的韧性与内层塑性变形的程度有关，这个观察结果支持了 12.4 节中讨论的塑性能量发散的讨论结果。由 Ozdil 和 Carlsson（1992c）发表的 DCB 试样的塑性区高度的详细估计支持了图 12-37 中的观察到的实验趋势。

图 12-38 显示了 G_{IC}随夹层厚度的变化趋势，注意小的夹层厚度范围和 TPI 和 G_{IC}的快速增长趋势，见图 12-38(a)，在 127μm 薄膜厚的试样具有相当大的 G_{IC}值是大部分由裂纹表面的桥联纤维的断裂所贡献的。虽然较大的 TSI 厚度可以得到较大的 G_{IC}值。但对于 TSI 试样 G_{IC}值随厚度变化的增长没有 TPI 那样迅速，见图 12-38b。光学显微镜和扫描电子显微镜对断裂过程的观察(Aksoy 和 Carlsson，1992)揭示了塑性变形即在 TPI 中的有限微裂纹和在 TSI 中有许多微裂纹。Aksoy 和 Carlsson(1991)提出的在夹层 ENF 试样中塑性区高度的详细估计与图 12-38 中所示的韧性随夹层厚度变化的趋势是一致的。

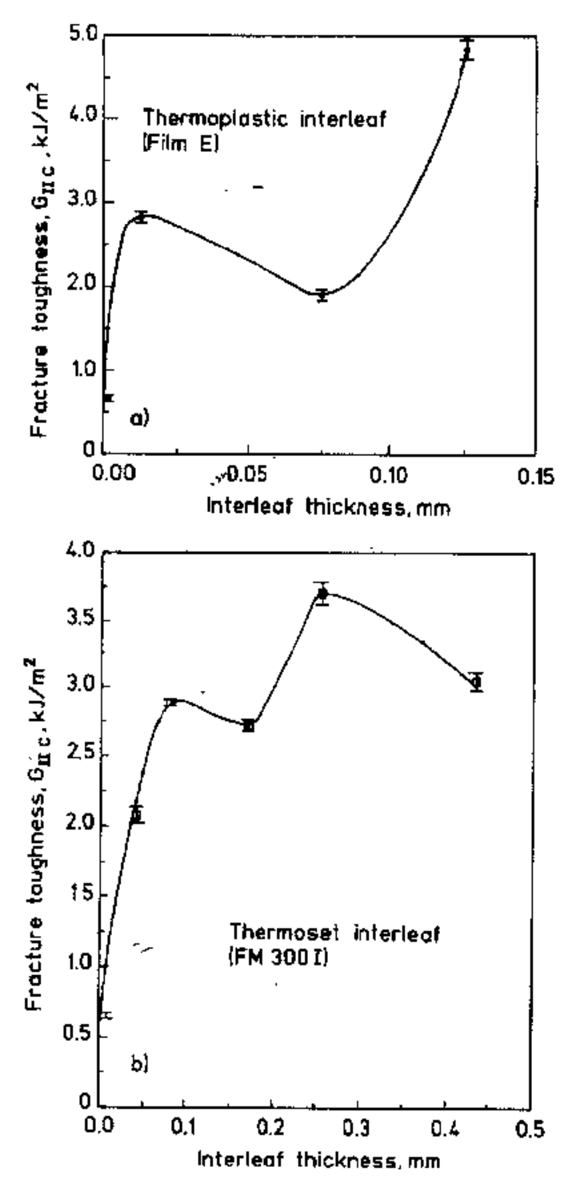


图 12-38 有夹层的石墨-环氧复合材料的模式 Ⅱ 断裂韧性对中间夹层厚度作图(Aksoy 与 Carlsson，1992)(a)TPI；(b)TSI

12.5 致　　谢

本工作部分由国家科学基金会支持(合同 MSM-88-22229),部分由 Florida Atlantic 大学(FAU)机械工程系支持。部分综述是建立在我以前合作的在 FAU 中的研究生、John W. Gillespie Jr 博士和 R. Byron 博士,以及我在特拉华大学工作的几个研究生。此外,我还感谢 Klaus Friedrich 教授和 Joseph Kargerkocsis 博士的帮助。

没有 Rosemarie Chiucchi,Susan Cury 和 Evelyn Hoffman 的帮助就没有本章发表的可能。他们不厌其烦地帮我打印稿件。还要感谢特拉华大学的 Mark Deshon 和 FAU 的 Shawn Pennell,Sherri Vonhartman,他们帮助我作图。

12.6 参考文献

Aksoy, A., Carlsson, L. A. (1991), *Eng. Fracture Mech. 39*, 525.

Aksoy, A., Carlsson, L. A. (1992), *Compos. Sci. Tech. 43*, 55.

Arcan, M., Hashin, S., Voloshin, A. (1978), *Exp. Mech. 18*, 141.

ASTM STP 696 (1979). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

ASTM STP 876 (1985). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

ASTM STP 936 (1987). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Barrett, J. D. Foshi, R. O. (1977), *Eng. Fracture Mech. 9*, 371.

Bascom, W. D., Bitner, J. L., Mouton, R. J., Siebert, A. R. (1980), *Composites 11, 9.*

Beaumont, P. W. R., Schultz, J. M. (1990a), in: *Delaware Composites Design Encyclopedia*, Vol. 4: (Eds.). Westport, CT: Technomic, p. 21.

Beaumont, P. W. R., Schultz, J. M. (1990b), in: *Delaware Composites design Encyclopedia*, Vol. 4: (Eds.). Westport, CT: Technomic, p. 39.

Berry, J. P. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 62.

Bostaph, G. M., Elber, W. (1982), paper presented at: *ASME Winter Conference.*

Bradley, W. L., Cohen, R. N. (1985), in: *Delamination and Debonding of Materials: ASTM STP 876*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 389.

Broek, D. (1982), *Elementary Engineering Fracture Mechanics*. Dordrecht: Martinus Nijhoff.

Carlsson, L. A., Aksoy, A. (1991), *Int. J. Fracture 52*, 67.

Carlsson, L. A., Pipes, R. B. (1987), *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Carlsson, L. A., Gillespie, Jr., J. W., Pipes, R. B. (1986a), *J. Compos. Mater. 20*, 594.

Carlsson, L. A., Gillespie, Jr., J. W., Trethewey, B. R. (1986b), *J. Reinf. Plast. Compos. 5*, 170.

Carlsson, L. A., Sindelar, P., Nilsson, S. (1986c), *Compos. Sci. Tech. 26*, 307.

Crews, Jr., J. H., Reeder, J. R. (1988), *NASA TM 100662*.

Crews, Jr., J. H., Shivakumar, K. N., Raju, I. S. (1988), in: *Adhesively Bonded Joints: Testing, Analysis and Design: ASTM STP 981*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 119.

Davies, P., Benzeggagh, M. L. (1989), in: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*. Friedrich, K. (Ed.). Amsterdam, New York: Elsevier, p. 81.

Dost, E. F., Ilcewicz, L. B., Avery, W. B., Coxon, B. R. (1991), *Composite Materials: Fatigue and Fracture*, 3rd Vol. *ASTM STP 1110*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 476.

Dundurs, J. (1969), *J. Appl. Mech. 36*, 650.

England, A. H. (1965), *J. Appl. Mech. 32*, 400.

Erdogan, F. (1965), *J. Appl. Mech. 32*, 403.

Erdogan, F., Gupta, G. D. (1971), *Int. J. Solids Struct. 7*, 1089.

Evans, R. E., Masters, J. E. (1987), in: *Toughened Composites: ASTM STP 937*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Ewalds, H. L., Wanhill, R. J. H. (1989), *Fracture Mechanics*. London: Edward Arnold.

Friedrich, K. (Ed.) (1989), *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*. Amsterdam, New York: Elsevier.

Friedrich, K., Carlsson, L. A., Smiley, A. J., Walter, R., Gillespie, Jr., J. W. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 3387.

Friedrich, K., Carlsson, L. A., Gillespie, Jr., J. W., Karger-Kocsis, J. (1991), in: *Thermoplastic Composite Materials*: Carlsson, L. A. (Ed.). Amsterdam, New York: Elsevier, p. 233.

Gere, J. M., Timoshenko, S. P. (1984), *Mechanics of Materials*, 2nd ed. PWS Engineering.

Gillespie, Jr., J. W., Carlsson, L. A. (1990), in: *Delaware Composites Design Encyclopedia*, Vol. 6. Westport, CT: Technomic, p. 111.

Griffith, A. A. (1921), *Phil. Trans. Roy. Soc. of London A 221*, 163.

Guynn, E. G., O'Brien, T. L. (1985), in: *Proceedings AIAA/ASME/ASCE/AHS 26th Structures, Structural Dynamics and Materials Conference (AIAA-85-0646)*, Orlando, FL.

Hashemi, S., Kinloch, A. J., Williams, J. G. (1990), *J. Compos. Mater. 24*, 918.

Hellan, K. (1984), *Introduction to Fracture Mechanics*. New York: McGraw-Hill.

Horgan, C. O. (1982), *J. Compos. Mater. 16*, 411.

Hunston, D. L. (1984), *Compos. Tech. Rev. 4*, 176.

Hutchinson, J. W. (1989), *Report MECH-139*, Division of Applied Sciences, Harvard University, MA.

Hutchinson, J. W. (1990), personal communication.

Hutchinson, J. W., Suo, Z. (1991), *Adv. Appl. Mech. 28*.

Irwin, G. R. (1958), in: *Handbuch der Physik*, Vol. 6: Flugge, (Ed.). Berlin, Heidelberg: Springer, p. 551.

Jones, R. M. (1975), *Mechanics of Composite Materials*. New York: McGraw-Hill.

Johnson, W. S., Mangalgiri, P. D. (1987), in: *Toughered Composites. ASTM STP 875*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 295.

Jordan, W. M., Bradley, W. L. (1987), in: *Toughened Composites. ASTM STP 937*. Philadelphia, PA: Am Soc. Test. Mat., p. 95.

Jurf, R. A., Pipes, R. B. (1982), *J. Compos. Mater. 16*, 386.

Kinloch, A. J., Young, R. J. (1983), *Fracture Behavior of Polymers*. Amsterdam, New York: Elsevier.

Knott, J. F. (1973), *Fundamentals of Fracture Mechanics*. London, Washington: Butterworths.

Leichti, K. M., Chai, Y.-S. (1992), *J. Appl. Mech. 59*, 295.

Lekhnitskii, S. G. (1981), *Theory of Elasticity for an*

Anisotropic Body. Moscow: MIR Publishers.

Ma, C.-C., Luo, J.-J., *Theoretical Analysis of the Interfacial Crack for General Anisotropic Material, Part I: Theory*, to be published.

Mandell, J. F., Darwish, A. Y., McGarry, F. J. (1981), *Test Methods and Design Allowables for Fibrous Composites. ASTM STP 734*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 73.

Martin, R. H. (1988), in: *Proc. Am. Soc. Composites:* Westport, CT: Technomic, p. 688.

Martin, R. H., Murri, G. B (1990), in: *Composite Materials: Testing and Design. ASTM STP 1059*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Masters, J. E. (1985), Presented at: *ASTM Symposium on Fractography of Modern Engineering Materials*. Nashville, TN.

Masters, J. E. (1987a), *Final Report for Period Sept. 1984–June 1987, AFWAL/MLBC*. Wright Patterson Air Force Base, Ohio.

Masters, J. E. (1987b), *Key Eng. Mater. 37*, 317.

Mohlin, T., Blom, A. F., Carlsson, L. A., Gustavsson, A. I. (1985), in: *Delamination and Debonding of Materials. ASTM STP 876*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 168.

Murri, G. B., O'Brien, T. K. (1985), in: AIAA-85-0647, *Proceedings of the 26th AIAA/ASME/ASCE/ASH Conference on Structures, Structural Dynamics and Materials*, Orlando, FL.

O'Brien, T. K. (1982), in: *Damage in Composite Materials. ASTM STP 775*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 140.

O'Brien, T. K., Murri, G. B., Salpekar, S. A. (1987), *NASA TM 89157*.

Ozdil, F., Carlsson, L. A. (1992a), *J. Compos. Mater. 26*, 432.

Ozdil, F., Carlsson, L. A. (1992b), *Eng. Fracture Mech. 41*, 475.

Ozdil, F., Carlsson, L. A. (1992c), *Eng. Fracture Mech. 41*, 645.

Pipes, R. B., Blake, Jr., R. A. (1990), in: *Delaware Composites Design Encyclopedia*, Vol. 6. Westerville, CT: Technomic, p. 55.

Proposed Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Continuous Fiber Reinforced Composite Materials, ASTM (1990). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Raju, I. S. (1987), *Eng. Fracture Mech. 28*, 251.

Raju, I. S., Crews, Jr., J. H., Aminpour, M. A. (1988), *Eng. Fracture Mech. 30*, 383.

Reeder, J. R., Crews, Jr., J. H. (1991), in: *Proc. ICCM-8:* Springer, G. S. (Ed.). Honolulu, HI.

Rice, J. R. (1988), *J. Appl. Mech. 55*, 98.

Russell, A. J., Street, K. N. (1982), in: *Progress in Science and Engineering of Composites:* Hayashi, T., Kawata, K., Umekawa, S. (Eds.). Tokyo: *ICCM-IV*, p. 279

Russell, A. J., Street, K. N. (1985), in: *Delamination and Debonding of Materials. ASTM STP 876*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 349.

Rybicki, E. F., Kanninen, M. F. (1977), *Eng. Fracture Mech. 9*, 931.

Salpekar, S. A., Raju, I. S., O'Brien, T. K. (1988), *J. Compos. Tech. Res. 10*, 133.

Sela, N., Banks-Sills, L., Ishai, O. (1989), *Eng. Fracture Mech. 32*, 533.

Sela, N., Ishai, O., Banks-Sills, L. (1989), *Composites 20*, 257.

Sih, G. C., Liebowitz, H. (1968), in: *Mathematical Theories of Brittle Fracture, Fracture*, Vol. 2: Liebowitz, H. (Ed.). London: Academic Press.

Sih, G. C., Paris, P. C., Irwin, G. R. (1965), *Int. J. Fracture Mech. 1*, 189.

Shivakumar, K. N., Crews, Jr., J. H. (1987), *Eng. Fracture Mech. 28*, 319.

Smiley, A. J., Pipes, R. B. (1987a), *J. Compos. Mater. 21*, 670.

Smiley, A. J., Pipes, R. B. (1987b), *Compos. Sci. Tech. 29*, 1.

Sun, C. T., Manoharan, M. G. (1987), in: *Am. Soc. for Composites*. Technomic, p. 49.

Suo, Z. (1990a), *Proc. R. Soc. London A 427*, 331.

Suo, Z. (1990b), *J. Appl. Mech. 57*, 627.

Suo, Z., Hutchinson, J. W. (1989), *Mater. Sci. and Eng. A 107*, 135.

Suo, Z., Hutchinson, J. W. (1990), *Int. J. Fracture 43*, 1.

Suo, Z., Bao, G., Fan, F., Wang, T. C. (1991), *Int. J. Solids Struct. 28*, 235.

Test Procedure for the End Notched Flexure (ENF) Specimen (1987), *ASTM D 30.02 Round Robin*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.

Timoshenko, S. P., Goodier, J. N. (1970), *Theory of Elasticity*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill.

Ting, T. C. T. (1986), *Int. J. Solids Struct. 22*, 965.

Ting, T. C. T. (1980), *J. Mech. Phys. Solids 38*, 505.

Trethewey, B. R., Gillespie, Jr., J. W., Carlsson, L. A. (1988), *J. Compos. Mater. 22*, 459.

Tsai, S. W., Hahn, H. T. (1980), *Introduction to Composite Materials*. Westerville, CT: Technomic.

Wang, S. S. (1983), *J. Compos. Mater. 17*, 210.

Wang, S. S., Choi, I. (1983), *NASA CR 172269 and 172270*.

Wang, A. S. D., Crossman, F. W. (1980), *J. Compos. Mater. Suppl. 14*, 71.

Wang, S. S., Mandell, J. F., McGarry, F. J. (1987), *Int. J. Fracture 14*, 39.

Wang, J. S., Suo, Z. (1990), *Acta Met. 38*, 1279.

Wilkins, D. J. (1983), in: *Proc. AGARD meeting on Characterization, Analysis and Significance of Defects in Composite Materials*, Proceeding No. 355, London.

Wilkins, D. J., Eisenmann, J. R., Camin, R. A., Margolis, W. S., Benson, R. A. (1982), in: *Damage in Composite Materials. ASTM STP 775*. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat., p. 168.

Williams, M. L. (1959), *Bull. Seismol. Soc. America 49*, 199.

Williams, J. G. (1988), *Int. J. Fracture 36*, 101.

Williams, J. G. (1989), in: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials:* Friedrich, K. (Ed.). Amsterdam, New York: Elsevier, p. 3.

Williams, J. G. (1990), personal communication.

Willis, J. R. (1971), *J Mech. Phys. Solids 19*, 353.

Wilson, D., Carlsson, L. A. (1991), in: *Physical Meth-*

ods of Chemistry: Rossiter, B. W. (Eds.). New York: Wiley, p. 139.
Wu, E. M. (1967), *J. Appl. Mech. 34*, 967.
Wu, E. M. (1974), in: *Strength and Fracture of Composite Materials, Fatigue and Fracture*, Vol. 5: Broutman, L. J. (Ed.). London: Academic Press.

一般阅读资料

Application of Fracture Mechanics to Composite Materials (1989): Friedrich, K. H. (Ed.). Amsterdam: Elsevier.
Delamination and Debonding of Materials: ASTM STP 876 (1985). Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat.
Ewalds, H. L., Wanhill, R. H. J. (1989), *Fracture Mechanics*. London: Edward Arnold.
Hutchinson, J. W., Suo, Z. (1991), *Mixed Mode Cracking in Layered Materials*, in: *Adv. Appl. Mech. 28*.
Lekhnitskii, S. G. (1981), *Theory of Elasticity for an Anisotropic Body*. Moscow: MIR Publishers.
Mathematical Theories of Brittle Fracture, in: *Fracture*, Vol. 2 (1968): Liebowitz, H. (Ed.). New York: Academic Press.

13 纤维复合材料的疲劳

Ramesh Talreja

School of Aerospace Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, U. S. A.

（陈　荣　译）

目　录

符号与缩语表

a, c	裂纹长度
A, m	常数
E	杨氏模量
$f_c(C)$	裂纹长度密度函数
$F_c(C)$	裂纹长度累积分布函数
$g_\theta(\theta)$	裂纹方向密度函数
$G_Q(\theta)$	裂纹方向累积分布函数
K	应力强度因子
K_c	应力强度因子，临界值
K_I	应力强度因子，模式 I
K_{th}	应力强度因子，阈值
l	取样线长度

N	循环次数
N_f	循环至断裂次数
V_f	纤维体积分数
ε_c	复合材料断裂应变
ε_m	基体疲劳极限
$\varepsilon_{d.b.}$	纤维脱粘疲劳极限
$\varepsilon_{f.L.}$	疲劳极限
ε_{max}	最大应变
θ	裂纹方向
σ	应力
σ_{max}	最大应力
σ_{UTS}	最终拉伸应力
CDS	特征破坏状态
CSM	切断纤维毡
SMC	片状模塑料
UTS	最终拉伸强度

· p. 585 ·

13.1 绪　言

单相材料的疲劳，例如金属和树脂，是一个传统领域，对纤维复合材料而言，即复合材料中纤维起决定作用，则疲劳的过程还没有完全了解。事实上这个领域可以认为是初始阶段，因为，有关如何特征地描述疲劳过程的基本概念还在发展之中。经常有这样的情况，就是疲劳试验数据得不到满意的解释，或者一些关于材料疲劳寿命的评价各不相同，因为对纤维复合材料而言，材料的组成有很多可能性，组成材料的基本疲劳特征也是多样化的。

本章不对复合材料的疲劳作过多概述，而是发表一些有选择的结果进行讨论，以得到这一类材料的疲劳过程的基本特征。因为纤维的形态对疲劳过程有主要的影响，因此以下将按短纤维复合材料、长纤维和连续纤维、层板和编织复合材料进行分类，但仅限于讨论树脂基复合材料。读者可以参考提供大量材料的综述文章(Boller，1969；Owen，1974；Hahn 1979；Stindicomb 和 Reifemider，1979；Harris，1986；Konur 和 Matthews，1989)。

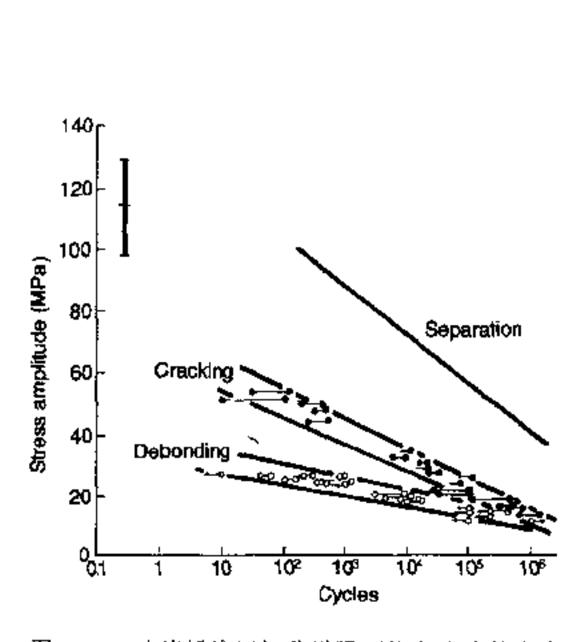
13.2 短纤维增强复合材料

1967 至 1979 年间，Owen 和其助手做了大量有关短纤维毡增强树脂复合材料的疲劳方面的工作，在 1982 年 Owen 进行了归纳综述。其研究的材料是由 50 毫米的玻璃纤维束随机地铺排于层面并由聚酯树脂包埋组成的。用湿法铺层技术制得复合材料平板，通过薄板透射光线的光学显微方法可以观察纤维束。将这个方法和试样抛光表面边界观察相结合，可以检测脱粘机制和树脂裂纹。束丝与基体脱粘是在静态和疲劳状态中观察到的第一机制。第一组脱粘的束丝是那些纤维轴接近于与加载方向相垂直的纤维。提高载荷水平和增加最大载荷的循环次数，偏离于垂直加载方向的纤维束脱粘。脱粘裂纹扩展进入树脂富集区，造成树脂产生裂纹，并随着载荷循环的增加而扩展。图 13-1 显示在零平均应力时疲劳载荷中试样产生脱粘，裂纹生长和材料剥离所对应的不同应力幅度大小(Owen 等，1969)。可以注意到当应力阈值低于该应力幅度时，无脱粘产生，这个可以用来估计疲劳极限。

· p. 586 ·

设想如果提高聚酯树脂延性可能延缓增强树脂中疲劳损伤的形成和发展。可将一种柔性剂加入树脂之中以提高断裂应变，然而，复合材料的静态断裂应变仅显示提高一点，见图 13-2(Owen 和 Rose，1970)。随着柔性剂含量提高，树脂的弹性模量减少，造成复合材料模量也减小。然而，在图中显示了在断裂应变 0.3%附近，脱粘开始的应变没有变化，静态载荷与柔性剂含量无关。更重要的是，当用应变取代应力作图，脱粘开始的应力-循环曲线，例如，把在图 13-1 中所示具有不同柔性剂含量基体的所有复合材料测试结果作图，可重合成一条曲线或宽带，疲劳中脱粘的应变阈，即横向纤维的脱粘开始极限，出现了一个几乎是常数的值，即 0.12%。

至于树脂裂纹，Owen 和 Rose(1970)发现在树脂中加入柔性剂后，并没有明显延缓树脂裂纹的产生。然而，对高含的柔性剂加入而言，发现在横向纤维脱粘以前，在排列方向平行于加载轴的束丝端部出现裂纹。



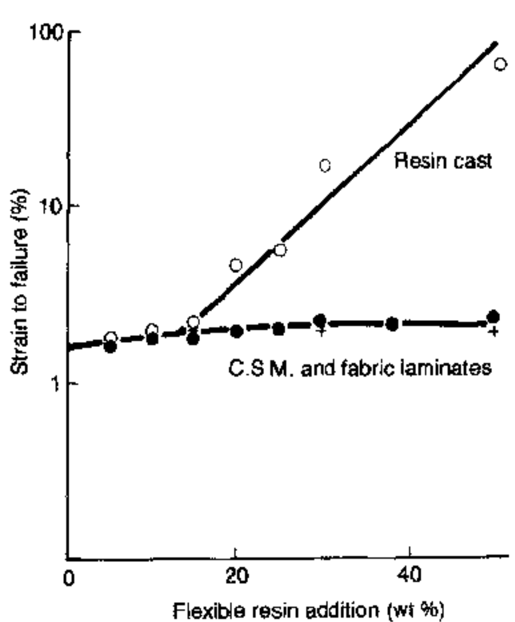


图 13-1 玻璃纤维短切毡增强不饱和聚脂的应力幅度与循环周期关系，说明在零平均应力的周期载荷下的脱粘和开裂(摘自 Owen 等，1969)

图 13-2 含有聚丙烯马来酸酯己二酸酯增柔剂的聚酯树酯以及用短切毡(CSM)和织物增强的复合材料的断裂应变与增柔剂含量的关系(摘自 Owen 和 Rose，1970)

Wang 等(1986)及 Wang 等(1987)报道了片状模塑料的疲劳破坏情况。所观察材料定义为 SMC-R50，由长度为 25.4 毫米的短玻璃纤维、碳酸钙盐填料和聚酯树脂组成，纤维在片平面内随机取向分布，并占复合材料重量的 50%。与前述材料的明显不同之处是这里的纤维长度仅是前述的一半，并且纤维均匀分布，而不是彼此由成簇变为束丝。损伤的观察方法是在疲劳过程中周期性地制取试样表面的复型，这个复型通过溅射涂层并用扫描电镜观察。

· p. 587 ·

观察发现，在树脂富集区微裂纹在垂直于加载方向形成。在纤维排列平行于载荷方向的纤维主导区，裂纹在纤维之间形成，方向垂直于载荷方向，长度限制在纤维之间的空间。图 13-3 的典型微观照片显示了产生的裂纹。所有的裂纹类型分组进行数字描述，裂纹的取样过程设想成平行于载荷方向的直线，裂纹的尺寸和方向由参数 c 和 θ 表示，见图 13-4。根据采样特征，两个参数的分布服从韦布尔函数。裂纹长度的累积分布函数，定义为 $F_c(C)$，它的密度函数 $f_c(C)$ 如图 13-5 所示。这里，最大疲劳应力 σ_{max} 等于 60% 的最大拉伸应力 σ_{UTS}。在相同载荷下，裂纹取向的累积分布和密度分布 $G_\theta(\theta)$ 和 $g_\theta(\theta)$ 分别如图 13-6 所示。有关微裂纹的主要观察结果是在疲劳过程中大部分的裂纹长度小于 1mm，取向为与垂直纤维方向成 30°。

在 SMC 材料中大量的微裂纹降低了材料的弹性常数，图 13-7 是纵向杨氏模量与循环次数的关系，图中的预测曲线是利用测得的裂纹统计通过称之为“自组成估计法”(self-consistent estimction scheme)来计算得到的(Wang 等，1986)。来自于施加单向载荷产生的裂纹导致了原本各向异性的 SMC 材料发生单向性破坏。

· p. 588 ·

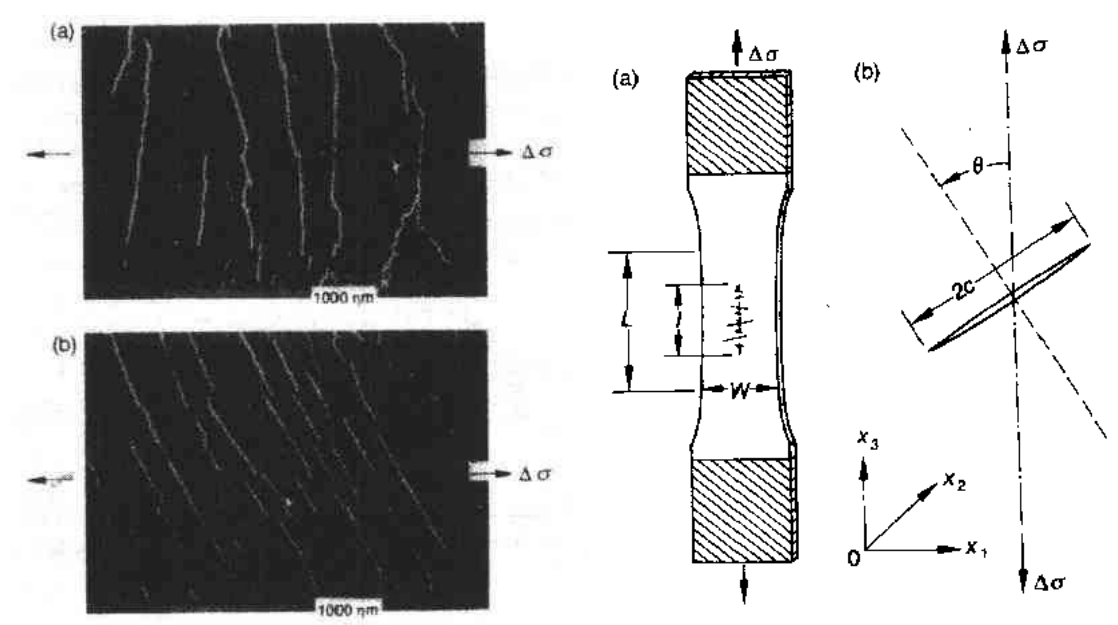


图 13-3 短纤维增强 SMC-R50 复合材料的微裂纹。(a)裂纹在富树脂区;(b)裂纹在纤维主导区,纤维方向与加载方向成一角度(摘自 Wang 等,1987)

图 13-4 (a)短纤维复合材料试样,具有长度为 l 取样线平行于轴向,(b)裂纹与取样线交叉,其长度为 $2c$,角度为 θ(摘自 Wang 等,1987)

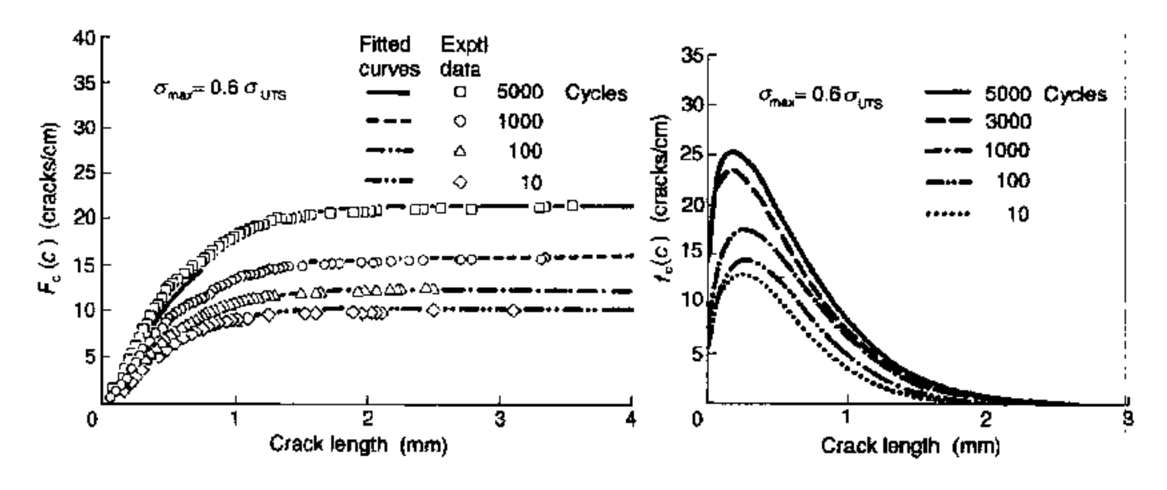


图 13-5 短纤维 SMC-R50 复合材料在具有 60%极限拉伸强度 σ_{UTS}的最大应力 σ_{max}下,在不同循环次数后裂纹长度与累计裂纹数密度分布函数 $F_c(C)$以及裂纹数密度函数 $f_c(C)$的关系(摘自 Wang 等,1987)

Mandell 等(1982,1985)报道了有关注射模塑增强热塑性复合材料的疲劳性能研究。这些作者研究了在循环拉伸载荷条件下裂纹面生长。裂纹的平面垂直于主导纤维方向,也即载荷方向。试验材料是商业注射模塑复合物,含有 30mm 的 40%重量比的玻璃或石墨纤维。基体材料是工程热塑性树脂,包括半晶态尼龙 66 无定型聚碳酸砜、聚硫、无定型聚酰胺亚胺和半晶态聚苯硫醚。据报道纤维长度很少超过 1mm,典型长度为 0.2mm,给出典型长径比为 20。

· p. 589 ·

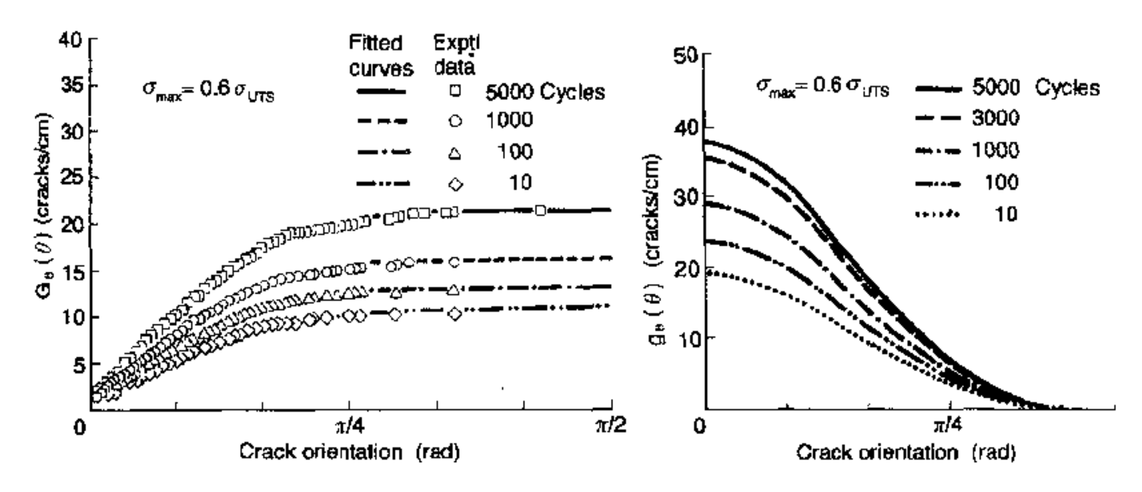


图 13-6 短纤维 SMC-R50 复合材料在 60%极限拉伸强度(σ_{UTS})的最大应力强度(σ_{max})载荷下不同循环次数后，裂纹的取向与裂纹取向累计密度分布函数 $G_\theta(\theta)$ 以及裂纹取向密度分布函数 $g_\theta(\theta)$ 的关系(摘自 Wang 等，1987)

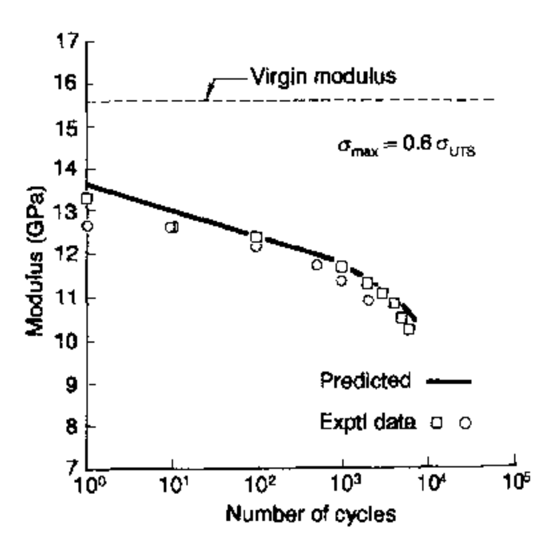


图 13-7 短纤维 SMC-R50 复合材料在 60%极限伸应强度的最大应力条件下疲劳对纵向杨氏模量变化的影响(摘自 Wang 等，1987)

光学和扫描电子显微镜用来研究裂纹生长模式，这个模式称之为纤维回避模式。虽然材料和材料间存在差异，但裂纹生长的主要特点是“之”字形生长的，以避免切断纤维，而是沿着纤维和在纤维之间按照低阻力路径扩展。主裂纹前沿发现有本征断裂区，这些断裂区含有孤立银纹或者孤立剪切屈服，可认为这些互相结合并且合并成主裂纹。图 13-8 的简图描述了裂纹生长的纤维回避模式，在裂纹尖端具有本征断裂区。作者认为裂纹平面的宽度或高度 h 反映了材料微结构的特征，与加载模式无关。作者进一步提出只有该宽度范围内的疲劳过程控制了裂纹的生长(即类似塑性区概念)。

裂纹生长速率可认为服从 Paris 定律

$$\frac{da}{dN}=AK_{max}^{m} \tag{13-1}$$

式中，a 是裂纹长度，N 是循环次数，K 是应力强度因子，A 和 m 是常数。

对“之”字形裂纹而言，裂纹长度的测量是不简单的，在试样表面观察到的“之”字形并不一定在试样内部具有同样形状。作者没有给出详细的讨论，因此可以认为他们使用了在试样表面测得的初始裂纹平面上的长度。图 13-9 和 13-10 显示了裂纹生长数据，可注意到裂纹生长指数从未增强基体的数值为

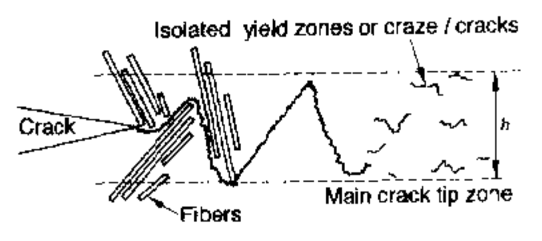


图 13-8 在裂纹生长过程中裂纹区为回避纤维模式的示意图(摘自 Mandell 等，1985)

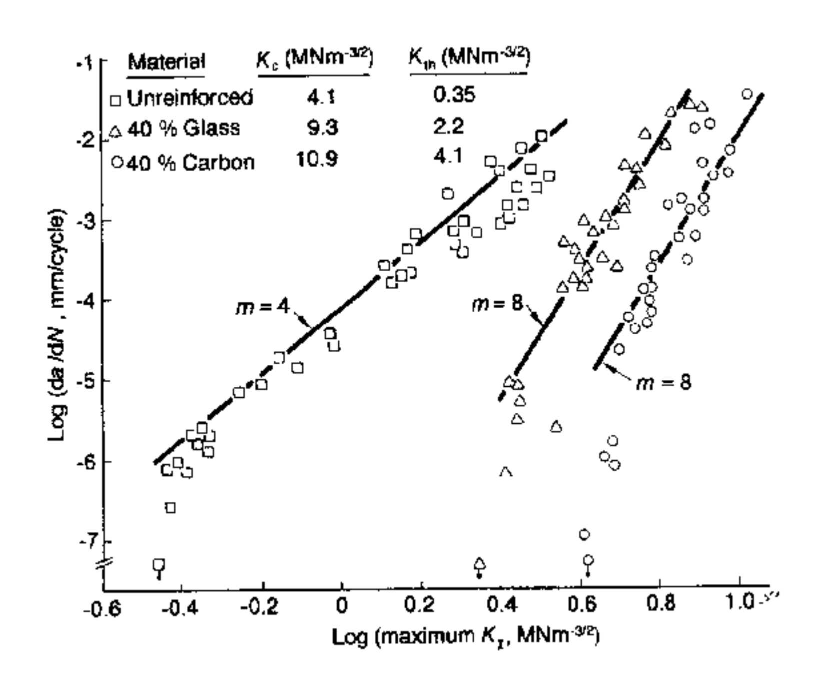


图 13-9 聚砜的未增强与纤维增强注射试样的疲劳裂纹扩展数据(摘自 Mandell 等,1985)

4 达到尼龙 66 的数值为 7 和聚砜的数值为 8。

假定 Paris 定律直到断裂的临界裂纹长度有效,由式(13-1)可获得疲劳寿命。在双对数坐标上的 σ_{max}-N_f 曲线的斜率是 Paris 定律中指数的倒数。图 13-11 给出了非增强和增强聚砜的 σ_{max}-N_f 数据曲线,并给出了对应的斜率,高应力的下降是由材料屈服造成的。

· p. 590 ·

从上述 Mandell(1982,1985)的综述工作可见,对足够短的纤维,在树脂富集区产生的裂纹在疲劳载荷作用下可能生长,避开纤维以"之"字形扩展,直到达到临界尺寸,超过临界尺寸达到非稳态的扩展直到断裂。留下的问题是纤维除了造成了裂纹的扩展方式以及减缓了扩展速率以外还起什么作用?基于一些断裂韧性方面的考虑,Mandell 等(1985)提出取决于纤维强度,几何分布和体积分数的复合材料的拉伸强度(UTS)也决定了疲劳强度。由 Mandell 等提出的疲劳裂纹扩展和疲劳寿命的关系简图如图 13-12 所示。

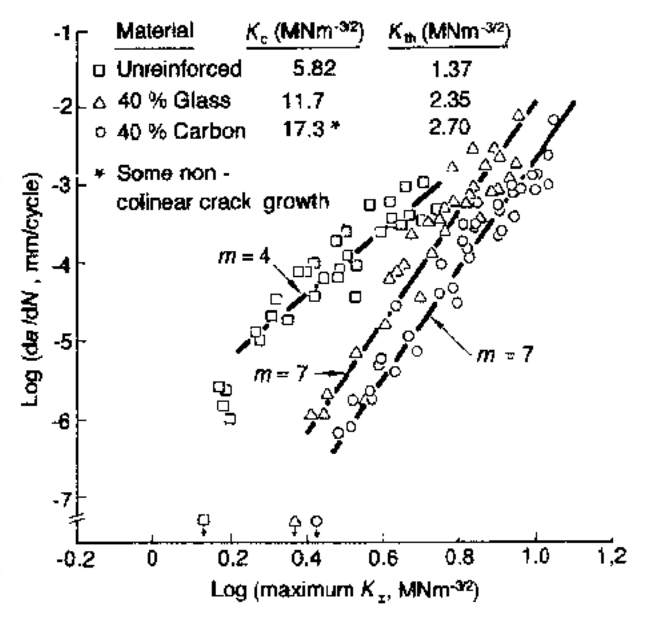


图 13-10 尼龙 66 的未增强及纤维增强注射试样的疲劳裂纹扩展数据(摘自 Mandell 等,1985)

· p. 591 ·

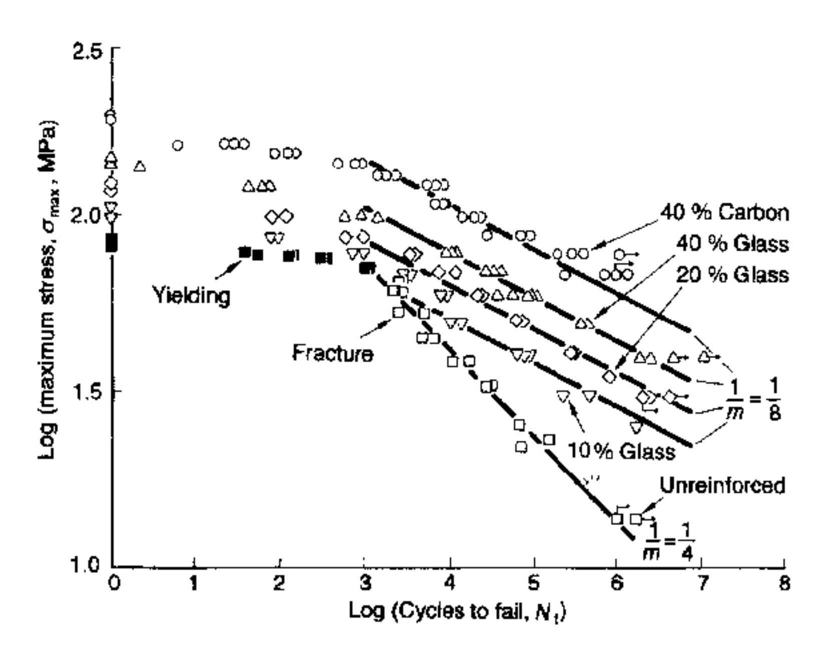


图 13-11 聚砜在未增强及不同纤维注射成型的未开槽试样的 σ_{max}-N_f 数据

Gadkaree 和 Salee(1983)报道了一系列球状填料增强复合材料的疲劳裂纹扩展特征。他们研究了悬臂梁试样的疲劳裂纹扩展，试样由名义直径为 20μm 的粉煤灰为填料充填到双酚 A-对苯二酸酯与异苯二酸酯共聚物热塑性树脂中。使用了裂纹长度的柔度校正的一种标准断裂机制技术，试验中的复合材料分别含有 10%，20%，30%和 40%重量比的填料。无填料树脂的裂纹生长数据如图 13-13 所示，可得到很合适的 Paris 定律常数。注意指数值相当接近于所报道的树脂的值－4。含有 10%重量百分比填料的复合材料数据如图

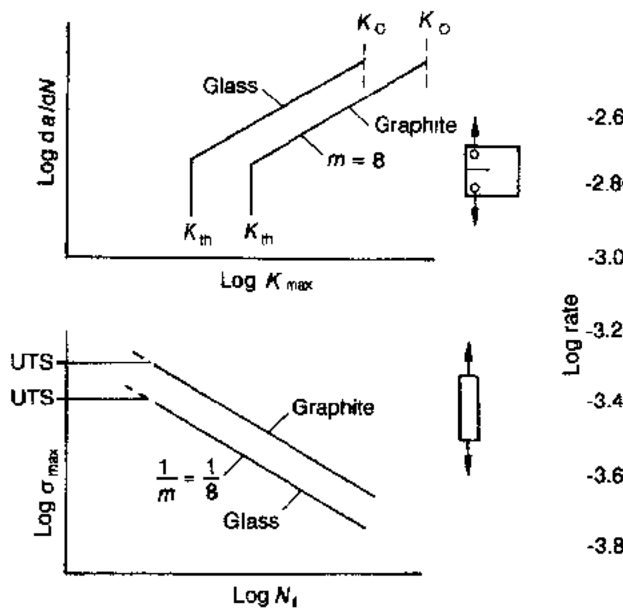


图 13-12 注射成型的纤维增强复合材料疲劳裂纹生长与 σ_{max}-N_f 行为之间关系的示意图(摘自 Mandell 等，1985)

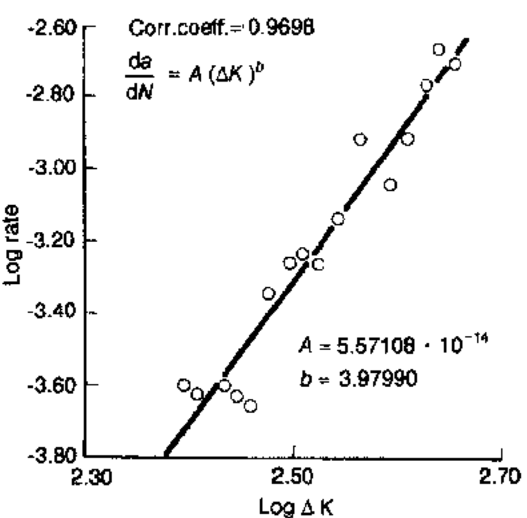


图 13-13 未填充树脂的疲劳裂纹生长数据(摘自 Gadkaree 与 Salee，1983)

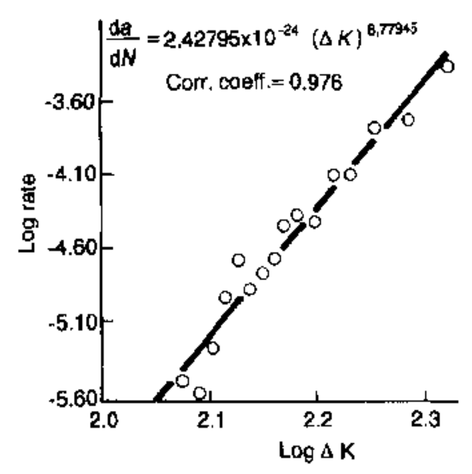


图 13-14 含有 10%重量分数填料树脂的疲劳裂纹生长数据(摘自 Gadkaree 与 Salee,1983)

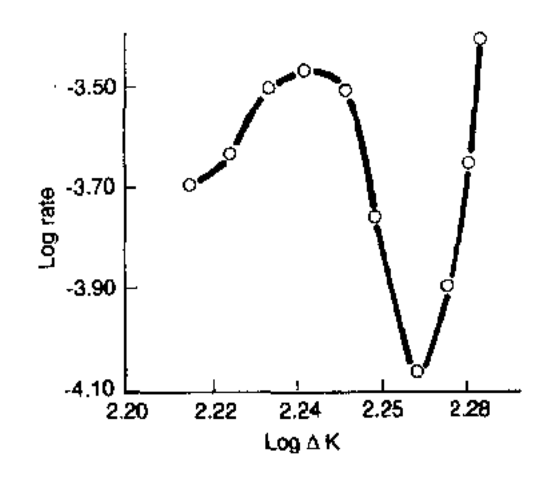


图 13-15 含有 20%重量分数填料树脂的疲劳裂纹生长数据(摘自 Gadkaree 与 Salee,1983)

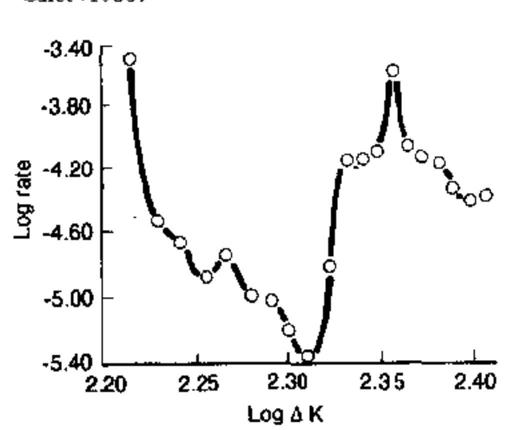


图 13-16 含有 30%重量分数填料树脂的疲劳裂纹生长数据(摘自 Gadkaree 与 Salee,1983)

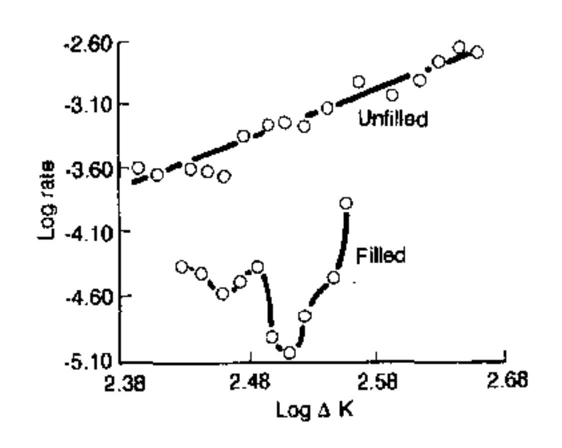


图 13-17 未填充与含有 40%重量分数填料的树脂疲劳裂纹生长数据的比较(摘自 Gadkaree 与 Salee,1983)

13-14 所示,此处的指数值为 8.78,远大于 Mandell 等(1985)年发现的注射模塑复合材料的值 7 和 8。含有 20%和 30%重量百分比填料的复合材料的数据为图 13-15 和图 13-16 所示,这里的数据不服从 Paris 定律。最终,无填料树脂和含有 40%重量百分比填料的复合材料的疲劳数据的比较如图 13-17 所示。再一次发现,复合材料显示低的裂纹扩展速率,但不服从 Paris 定律。明显地,存在一定的纤维间或粒子间的空间,在这空间以外裂纹的生长应该无规则并且不能用应力强度系数来描述。

• p. 592 •

13.3 长纤维和连续纤维增强复合材料

13.3.1 单向复合材料

在这一节中,仅讨论单向排列纤维复合材料,具有单向排列交叉层板和编织复合材料将在下一节中加以讨论。

单向排列纤维增强复合材料的疲劳损伤机制在很大程度上取决于加载模式，例如是拉伸、压缩、剪切还是以上的混合。首先，研究单一载荷模式的机制，再考虑其它存在的载荷模式对现有载荷模式的影响。由于疲劳试验的困难，大多数报道的研究是单向拉伸载荷。其它载荷模式的试验技术仍然在发展之中。

下文将分别讨论拉伸载荷平行或倾斜于纤维轴的疲劳损伤机制。

• p. 593 •

13.3.1.1 载荷平行于纤维

损伤机制可分为损伤由纤维控制或由基体性能决定。通常纤维强度远大于基体，在高载荷水平下，纤维主要限制在复合材料断裂载荷的分散宽带内发生断裂。首先在最大载荷内，纤维在分布于复合材料体积中的纤维弱点处断裂，单根纤维的断裂又造成纤维基体界面的断裂。通常树脂基复合材料的界面结合较强，导致了脱粘范围较小，由于纤维断裂而造成的空洞类区和相关的脱粘提高了相邻纤维的本征应力，当此本征应力超过纤维强度，一根或多根纤维将会断裂。在一个完全脆性的复合材料中，在一次循环载荷的首次最大载荷作用下，由于纤维和界面断裂造成的本征应力重新分布将会同时达到，在假定没有摩擦能量产生的情况下，在随后的加载过程中保持不变。因此，从原则上来看，在完全脆性的复合材料中和没有摩擦机制的情况下，没有疲劳破坏的可能。然而，纯聚合物树脂是韧性的，虽然这种韧性在平行于纤维的载荷下由于刚性纤维所减弱，然而，围绕断裂纤维的本征流动将产生。这种流动在重复载荷作用下将可能改变本征应力状态，因此，在第一次载荷作用下的断裂纤维的周围有更多的纤维发生断裂。

• p. 594 •

对相对脆性的热固性树脂，例如聚酯和环氧，非常有限的本征流动与纤维断裂特征相结合决定了在许多实验过程中纤维断裂过程是非渐进的。换言之，在断裂纤维的位置附近不会形成更多的纤维断裂，在给定速率的情况下（每次载荷作用）。相反，在相当弱的纤维断裂后形成的断裂位置附近造成了足够大的纤维断裂核心使之在给定最大载荷情况下不稳定，断裂就随机地在这些位置上形成，见图 13-18。

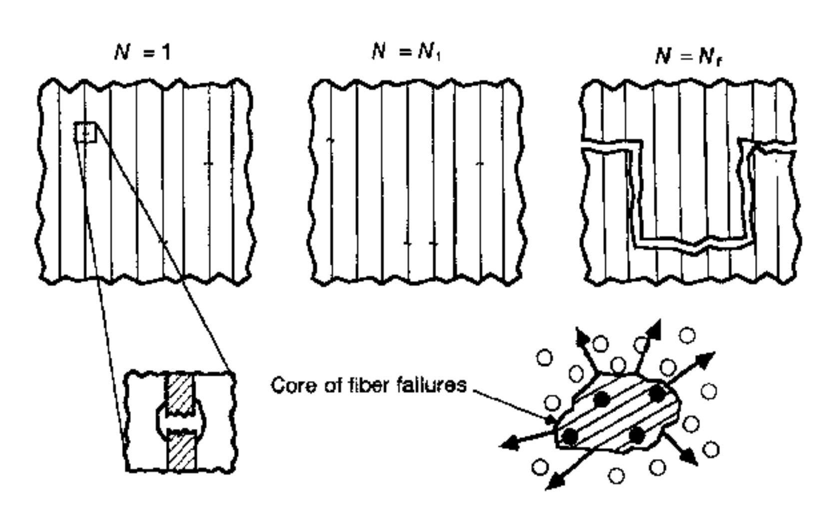


图 13-18 单向复合材料在载荷平行于纤维条件下疲劳非进展型纤维破坏的示意图

考虑到不引起纤维断裂的足够低的最大疲劳载荷下的疲劳破坏状况，纤维将周期性变形，基体将在纤维允许的应变极限内周期变化。这个将导致基体的应变控制疲劳。如果应变足够大，聚合物基体将产生初始裂纹，产生的裂纹将生长直到裂纹前端遇到纤维，见图 13-19。最大疲劳载荷的复合材料的应变在低于基体裂纹扩展被纤维所阻碍的应变时，该应变将是复合材料的疲劳极限。

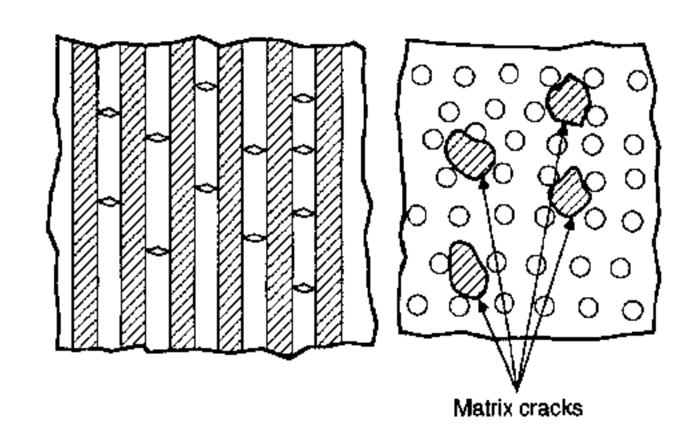


图 13-19　单向复合材料中被纤维阻止的基体开裂，裂纹的平面可看成为树脂富集区

如果作用于基体上的最大疲劳载荷导致高于疲劳极限的应变，基体裂纹将在裂纹前沿破断纤维或者通过界面脱粘而绕过纤维，这种情况下，纤维会由于从基体中拔出而断裂。图 13-20 显示了基体裂纹的生长过程。最终断裂（分离）可认为是基体裂纹的失稳扩展造成的。

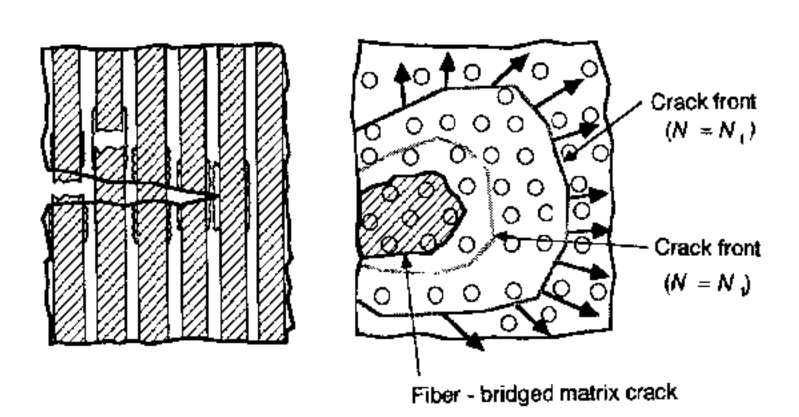


图 13-20　单向复合材料中伴随纤维-基体脱粘，纤维拔出与纤维断裂时的基体开裂

· p. 395 ·

以上描述的疲劳破坏机制是基于理论推断而非直接观察。聚合物基复合材料的直接观察技术，例如微观显微技术，并不比金属容易，并且由于实际机制的复杂性，观察通常是困难的。因此，为了更好说明疲劳破坏行为，Talreja(1981)提出了一个疲劳寿命曲线的概念框图。图 13-21 显示了单向纤维复合材料拉-拉疲劳载荷曲线，图的纵向轴是应变，横向轴是对数循环次数。虽然疲劳试验是在控制载荷下进行的，图上的纵轴是第一次循环载荷所达到的最大应变。最大应变的重要性是这个值反映了第一次载荷循环达到的损伤状态，有理由认为这个损伤状态决定了随后载荷循环时的损伤递增过程。疲劳的两个极端状态、

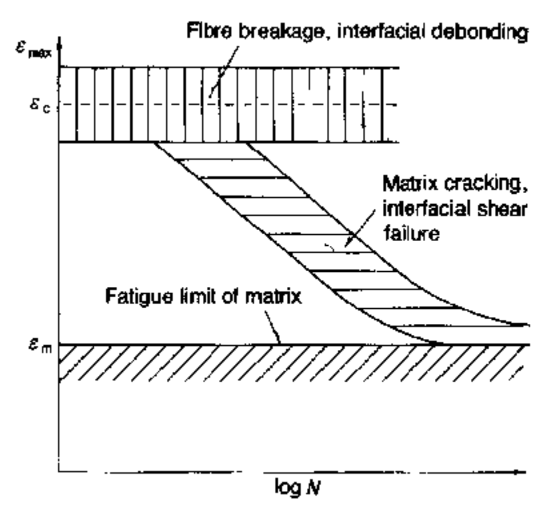


图 13-21 单向复合材料在纤维平行与载荷时拉-拉疲劳的疲劳寿命图(摘自 Talreja,1981)

如静态断裂和疲劳极限,也用应变值表示,当应变达到纤维断裂时发生静态断裂,与纤维体积百分数无关。疲劳极限由基体控制,如上所述,是应变控制疲劳破坏。

复合材料断裂应变的纵向数据离散宽带表示了上述讨论的在热固性树脂基体复合材料中容易发生的非渐进纤维断裂机制。斜的离散宽度表示了基体的递增裂纹以及相关的纤维与基体的界面断裂。这个机制中纤维的作用是通过裂纹平面的桥联延缓基体裂纹扩展速率。分散带的位置,即离开纤维断裂离散带的地方,是由纤维桥联机制的有效性所决定的。

疲劳寿命图的低限是疲劳极限,如上所述,疲劳极限是由分散在截面上的纤维的几何形状等因素影响的基体性能。实验数据(针对玻璃/环氧复合材料)说明复合材料的疲劳极限实际上与纯树脂的相同,(Dharan,1975)。任何情况下,纯树脂的疲劳极限是最低的极限,因此可以用这个数值来作为设计目的用的量值。

· p. 596 ·

为了说明疲劳寿命图的有效性,考虑两个具有相同基体不同纤维的单向复合材料。让一种纤维具有相对低的刚度,而另一种纤维具有相对高的刚度。图 13-22 简略说明了两种情况的应力-应变曲线。复合材料断裂应变,由 ε_c 表示,由纤维断裂应变给出,则在两种情况下是不同的。如果假定疲劳极限 ε_m 等于纯树脂疲劳极限的话,则在两种情况下是相同的。ε_m 和 ε_c 两个应变值,在第一种情况下的分离程度比第二种大。事实上,对刚度相当高的纤维而言,复合材料的断裂应变可能甚至小于疲劳极限应变。

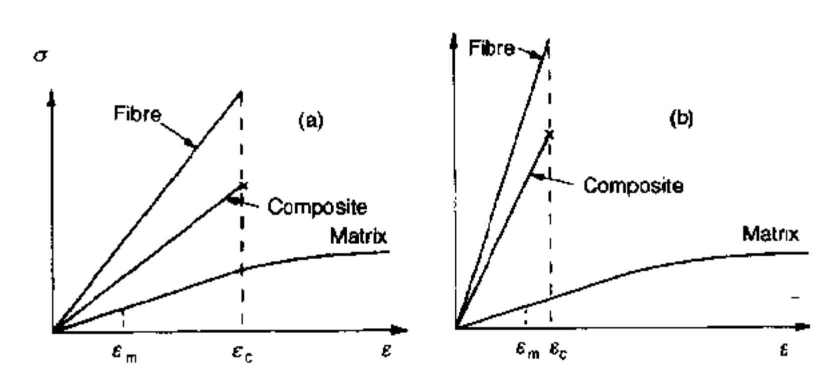


图 13 22 单向复合材料的应力应变特征
(a) 低刚度纤维;(b)高刚度纤维

为了说明纤维刚度的重要性(导致断裂应变)及其对疲劳行为的影响,列出一组玻璃-环氧复合材料的数据,如图 13 23 所示。注意首先三种不同体积分数的复合材料的疲劳寿命都落在相同的离散宽度内。当绘制常用的应力-寿命图时获得了三个不同的和分开的离

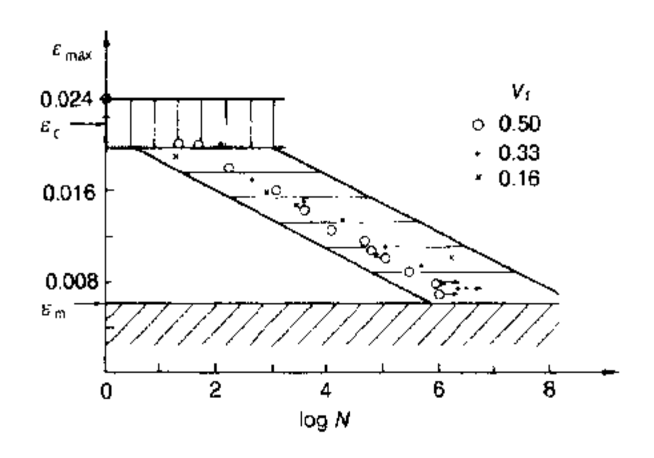


图 13-23　玻璃环氧复合材料在载荷平行纤维时的疲劳数据(摘自 Dharan，1975)

散宽带结果，(Dharan，1975)。Dharan 发现纯树脂的疲劳极限是 0.6%应变，这个值可用来设定疲劳寿命图。对于石墨-环氧复合材料则表现了相当大差异的行为，它的断裂应变仅是 0.5%。假定纯环氧的疲劳极限至少是 0.6%应变，则疲劳寿命图出现如图 13-24 的形状，递增的基体和界面破坏的斜离散宽带消失了，因为达不到树脂的疲劳极限。因此提出了有关超高模量石墨纤维复合材料的疲劳破坏理论的合理解释。

图 13-25 显示了高模量石墨-环氧复合材料的疲劳寿命图。纵向离散宽度(限制在 5%和 95%断裂概率水平)通常很宽，可能是由于纤维或者复合材料的质量差。疲劳极限对环氧而言仍设定为 0.6%，表观的疲劳破坏容限可能得到与图 13-24 表现的行为不同的解释。

低模量石墨/环氧复合材料的疲劳数据如图 13-26 所示，可看到斜离散宽带与玻璃-环氧复合材料结果相比较，(图 13-23)远偏于右侧。这是因为更多的有效的纤维桥联现象，这在低刚度玻璃纤维中是突出的现象。

· p. 597 ·

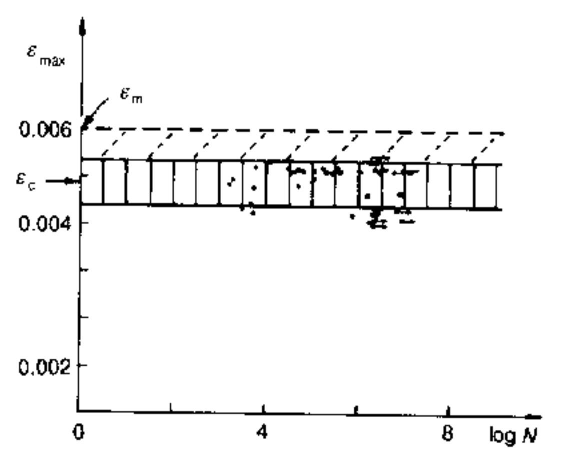


图 13-24　超高模量石墨纤维-环氧复合材料在载荷平行于纤维时的疲劳寿命图(摘自 Sturgeon，1973)

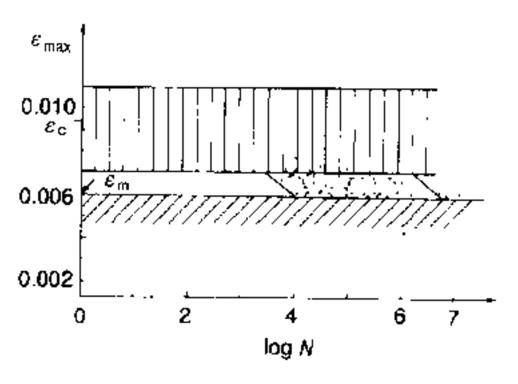


图 13-25　高模量石墨纤维-环氧在载荷平行于纤维时的疲劳寿命图(摘自 Awerbuch 与 Hahn，1971)

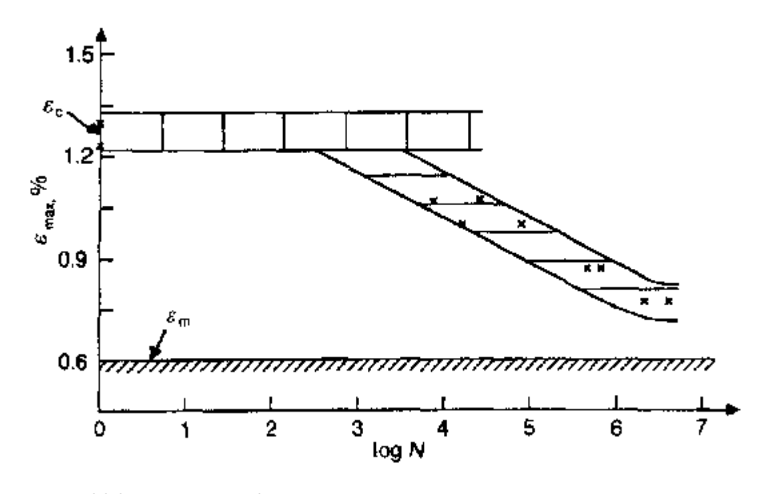


图 13-26 低模量石墨-环氧在载荷平行于纤维时的疲劳寿命图(摘自 Curtis,1987)

13.3.1.2 载荷倾斜于纤维

当载荷不平行于纤维,纤维/基体的界面垂直于剪切应力。在这些应力作用下界面相产生初始裂纹,在反复载荷的作用下裂纹扩展,并加上在裂纹前端产生不可逆耗散。在界面区域内裂纹生长的混合模式成为首要递增疲劳破坏机制。

载荷倾斜于纤维时纤维仅对小角度有重要作用(小于 5°)。当倾斜角度增强,纤维上的正应力迅速下降的同时,在界面上的正应力和剪切应力增加。随着倾斜角度增加,裂纹生长的张开模式在混合模式中的贡献也提高了。对张开模式而言,裂纹生长阻力较小,随着倾斜角度提高,裂纹生长的门槛应变减小,结果,倾斜角度增加疲劳极限减小。

• p. 598 •

上述考虑已反映在疲劳寿命示意图上,如图 13-27 所示。倾斜角 $\theta=0°$即载荷平行纤维的疲劳寿命图由虚线表示作为参考,当倾斜角具有几度角度以上时,纤维断裂不再作为

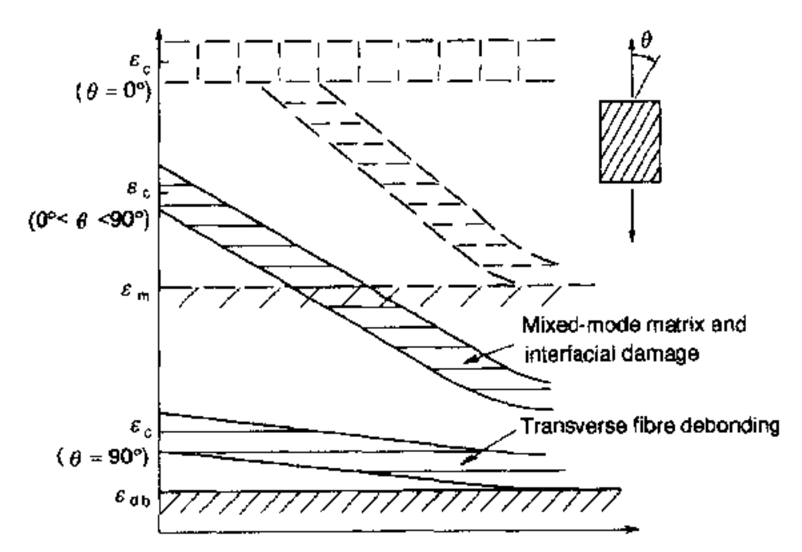


图 13-27 单向复合材料在载荷倾斜于纤维方向以及用虚线表示的载荷平行于纤维时的疲劳寿命图

控制机制，斜的离散宽带在静态断裂应变开始而在疲劳极限处结束，纤维断裂的纵向分散宽带消失，结果，延缓递增损伤的机制也失去作用。在倾斜角的极限 $\theta=90°$，张开模式裂纹生长，横向纤维脱粘成为主要损伤机制。

Hashin 和 Rotem(1973)报道了单向玻璃/环氧复合材料在不同倾斜角度的拉-拉疲劳试验数据。这些数据在报道中原来用最大应力，但此处用最大首次应变重画如图 13-28 所示，通过数据点的线在静态断裂应变处开始。Dharan(1975)报道的环氧的疲劳极限，如图所示，作为 $\theta=0°$时的参考疲劳极限。不同增强聚酯复合材料在应变值为 0.12%时横向纤维脱粘疲劳极限与 Owen 和 Rose(1970)所报道，玻璃/环氧的数据(如图 13-28 所示)显示了其疲劳极限几乎是同样数值。图 13-29 为不同倾斜角对疲劳极限的应变值作图，此应变值是由疲劳寿命图中所得，即图 13-28，经过两个极端参考值即 $\theta=0°$与 $\theta=90°$，分别相当于应变为 0.6%和 0.12%之间各数据点可得到一根平滑的曲线。

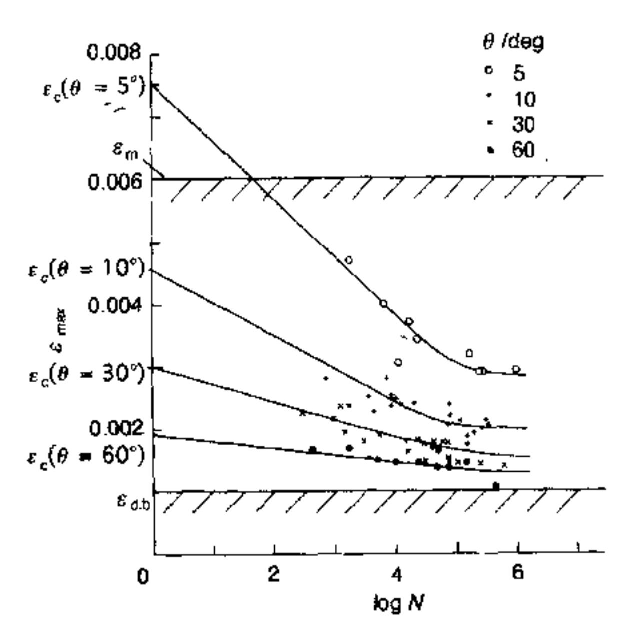


图 13-28 单向玻璃纤维-环氧复合材料当载荷与纤维方向成不同角度倾斜时的疲劳寿命图(摘自 Hashin 与 Rotem，1973)

• p. 599 •

13.3.2 层板

制造层板的最初动机是希望获得性能的组合和分布。就弹性性能而言，存在有评价刚度性能组合的完善的平板理论。虽然已经提出了一些强度判据，但还没有一个简单的判据普遍适用，已经有足够的评价基础至少存在一个初步的判据来选择层板构形。对层板的长期性能而言，特别是在循环载荷下，各种方法难以取得满意效果，还没有能够选择层板的疲劳性能的参数。所以，层板设计是基于刚度和强度

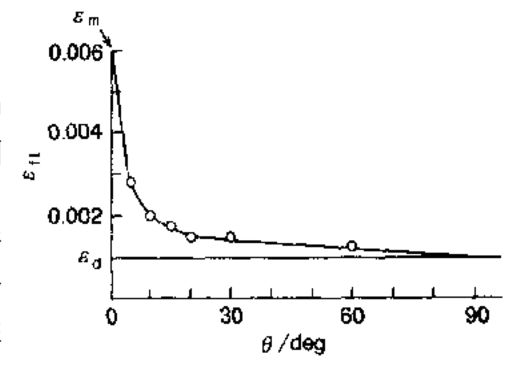


图 13-29 疲劳极限 $\varepsilon_{f.l}$ 随倾斜角(载荷/纤维方向)的变化，基于 Hashin 与 Rotem 的数据作图(1973)

的考虑来选择其构形并设想在疲劳状态下这些性能不会下降。

为了取得在疲劳状况下层板的合理和有效的设计程序，首先是基本掌握损伤进展过程. 下面将综述这方面内容，用疲劳寿命图辅助解释损伤机制的作用. 为了清晰和系统说明，在讨论普通层板之前先考虑成角度铺设层板和正交铺设层板。

13.3.2.1 成角度铺设层板

这种层板广泛用于缠绕结构，也适合进行称之为层板床缩效果的系统研究。为了说明这个效果，先考虑载荷倾斜于纤维的单向复合材料的疲劳破坏，如前所述，此处的主导损伤机制是在纤维/基体界面区内的混合模式裂纹。事实上，当一个从预先存在的缺陷生长的单一裂纹达到临界尺寸时，在此阶段进一步生长时就变成不稳定状态，见图 13-30(a)。现在考虑一个位于成角度铺设层板的单向层承受沿对称轴载荷的情况，见图 13-30(b)，在层片上应力的作用下，也将产生混合模式裂纹。然而，这里裂纹的生长在相邻层(或一些层)的约束下，层板的断裂不取决于裂纹长度，因为约束层(或一些层)也将原地(即在裂纹前端)承受裂纹层散发出的载荷。如果在约束层面的纤维能承受附加载荷，它作用在裂纹面的一定距离上，称为剪切滞后距离，更多的裂纹能形成更远的距离。这是 Aveston 等(1971)用这种多重裂纹过程来进行处理，以后许多人使用过这个方法。当成角度铺设层板沿对称轴受载，在不同取向的层片上产生多重裂纹过程，因为一种取向的层片对另一种取向的层片产生约束，使该取向的层片在约束作用下同时产生裂纹。

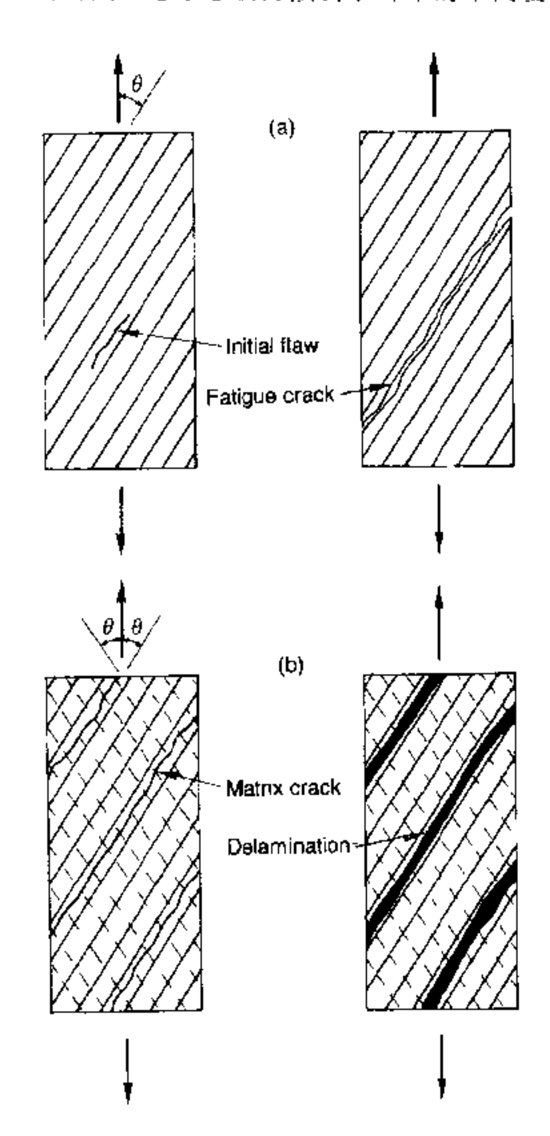


图 13-30 单向及成角度铺设复合材料疲劳破坏机制的比较(a)在单向铺设层板中载荷倾斜于纤维方向时从起始缺陷处开裂，(b)成角度铺设层板的单层片中受邻近反向取向层的限制所产生的多重基体开裂现象. 层内开裂导致在裂纹前沿发生分层

· p. 600 ·

在一个恒定幅度的周期载荷作用下，成角度铺设层板的多重裂纹过程造成了裂纹数量密度的增加。如果没有其它损伤机制产生，当两种取向层面内裂纹之间的饱和距离达到时，多内层裂纹过程将停止。然而，如果脱粘能量超过本征应变释放能量时，内层裂纹前端造成层界面间脱粘，则能产生剥离(见图 13-30b)并在疲劳载荷作用下扩展。在剥离区层面的应力状态将改变，并可能引起纤维断裂以及因此使层板断裂 同时剥离也可能一

起产生，通过使层片分离造成层板断裂。

• p. 601 •

成角度铺设层板的损伤过程没有定量分析用来预测疲劳寿命。然而，从上面描述的损伤过程可以看出，约束效应（由层厚，取向和刚度决定）控制了内层裂纹的形成，扩展和最终饱和。有关的本征剥离过程也受层间约束影响，因为内层裂纹的表面位移也受到约束力的作用。对给定的层材料和堆叠方式，成角度铺设层板随偏轴角度不同而约束效应的结果也不同。Rotem 和 Hashin（1976）报道了玻璃-环氧复合材料在 30°和 60°间不同的偏轴角度（即图 13-30 中的 θ 角）下的疲劳寿命数据，从他们的疲劳极限数据用应变作图（将应力除以报道的弹性模量），如图 13-31 所示，图中还示出了相同材料的单向复合材料在载荷倾斜于纤维取向时的疲劳极限，用点线表示。两组数据的比较给上面讨论的约束效应很好的说明。由于约束效应（或简单地说纤维体系结构效应）造成的疲劳性能的提高相当明显。（玻璃-环氧成角度铺设层板与单向板的疲劳极限的差异，如图 13-31 所示，但与最近即将发表的研究结果略有不同，然而比单向复合材料的性能提高幅度仍保持了相同数量级）。

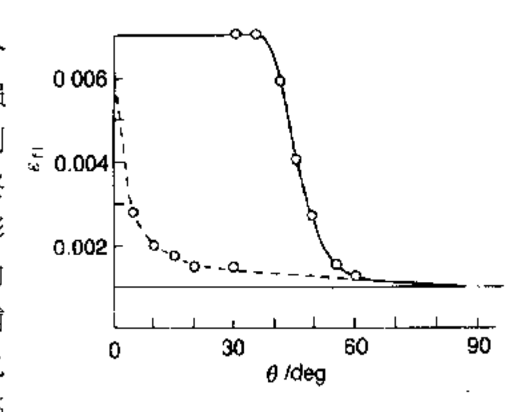


图 13-31　玻璃-环氧成角度铺设层合板的疲劳极限 $\varepsilon_{f,l}$ 的变化，疲劳极限取自 Rotem 与 Hashin 报告的数据，虚线再绘出图 13-28 所示的单向复合材料的疲劳极限变化

13.3.2.2　正交铺设层板

这种层板，虽然较成角度层板较少实际应用，但都有大量的分析，数值和实验的研究。原因在于这种层板中的多重横向裂纹受纵向层片的约束，而这些纵向层片在大多数情况下纵向载荷不能使之产生裂纹。而在成角度铺设层板在偏轴载荷作用下各层裂纹会同时产生。因此，可以在纵向层片处于恒定约束力下研究多重横向裂纹。如果在整个厚度内使用相同的层片材料。约束力仅在改变两组层片的厚度比例情况下改变。与正交层板裂纹行为有关的研究集中在三个方面，即裂纹生成（也称首层断裂），裂纹发展，例如裂纹大量形成，和由于裂纹生成造成的刚度变化。Han 和 Hahn（1989）提供了这方面的综述，综述中的大多数研究是处理正交层板沿纵向层片施加单一性的拉伸应力的状态。

• p. 602 •

Jamison（1984）报道了石墨-环氧正交层板的拉伸疲劳研究。疲劳破坏的评价分成三个阶段描述，可由模量下降曲线来表示，如图 13-32。三个阶段分别表示为 Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ。阶段Ⅰ是由于形成横向裂纹所致，横向裂纹的形成在循环载荷作用下发展直至在裂纹之间达到完全恒定的间距。图 13-33 表示了循环次数下的横向裂纹密度以及相关的层板纵向杨氏模量的下降。阶段Ⅱ由图 13-34 所示的 X 射线透视图说明，水平线是 90°层片的横向裂纹，垂直线表示在 0°层片纤维间的纵向裂纹，这些裂纹在阶段Ⅰ时已生成，但在数量上少，长度上短。由于两个层片方向上的泊松比不同所产生的垂直于纤维的拉伸应力引发了这些裂纹。在横向和纵向裂纹形成之后，可发现类似于椭圆形的剥离围绕着两组裂纹的交

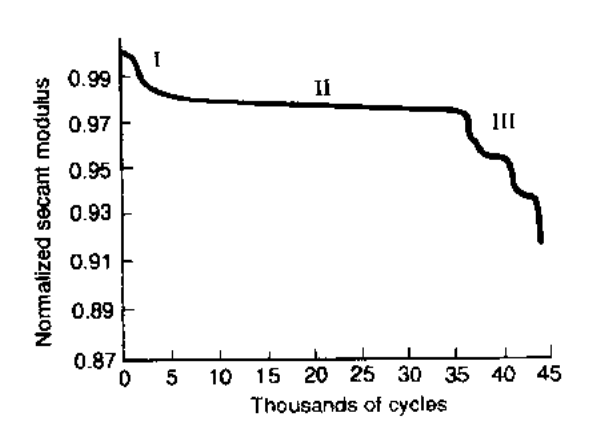


图 13-32 石墨-环氧(0,90$_2$)$_s$层板的模量递低曲线显示出Ⅰ,Ⅱ和Ⅲ阶段(摘自 Jamison 等,1984)

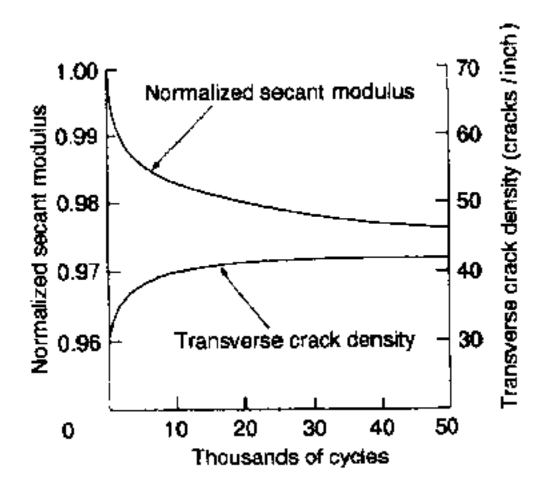


图 13-33 石墨-环氧(0,90$_2$)$_s$层板在疲劳过程中横向裂纹密度和模量的变化(摘自 Jamison 等,1984)

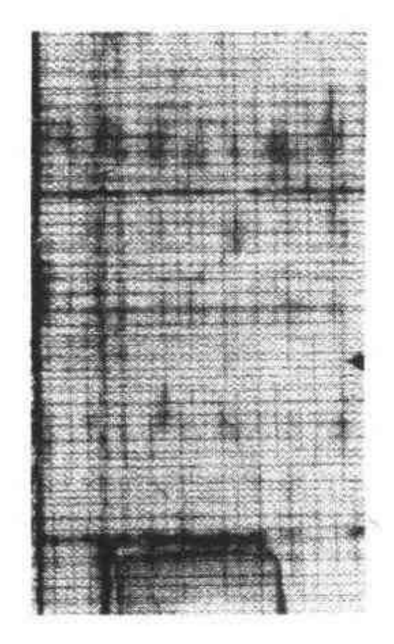


图 13-34 X 射线透视图显示出石墨-环氧(0,90$_2$)$_s$层板经疲劳的第Ⅰ阶段中出现的横向裂纹(水平线)和纵向裂纹(垂直线)以及局部分层(有类似阴影的区域)(摘自 Jamison 等,1981)

叉点处形成。这些剥离区在X-射线透视图上呈现阴影状区域,如图 13-34 所示。沿着剥离区各种位置的横切面用扫描电子显微镜观察发现剥离是由于纵向裂纹进入内层平面的转变所致。阶段Ⅲ破坏是由剥离的生长和累积以及在剥离区的纤维破裂控制的。剥离是在纵向上始生长,这些剥离区的合并形成宽度等于相邻纵向裂纹间距的条带,由于条带内纤维断裂造成的条带的断裂诱发了层板断裂。

可以认为如果作用在正交层板上的第一次拉伸载荷所达到的最大应变不超过多重横向裂纹的应变阈值,在随后相同载荷的作用下将不再造成疲劳断裂(10^6 次循环)。因此,多重裂纹的应变可能作为疲劳极限的良好估计值。静态(或者一次循环)的疲劳极限由纤维断裂应变求出,这也是复合材料的断裂应变。正交层板的疲劳极限图因此有两个应变(即有多重横向裂纹的应变和纤维断裂的应变)作为它的两个极限。

· p. 603 ·

图 13-35 表明了一个正交层板的疲劳寿命的一个例子,数据来自 Grimes(1977),用疲劳寿命图的概念来说明。疲劳极限位于 0.43%应变上,在这个应变值时,以纵向应力对横向应变作图得到一个比例极限,说明(多重)横向裂纹已经产生。离散宽带水平地处于静态断裂应变之上说明了存在非递增纤维断裂机制,与上面讨论的单向复合材料在载荷平行于纤维的情况一样。在正交层板中由于 0°层片的应力平行于纤维,这个机制同样存在。

13.3.2.3　普通层板

・p. 604・

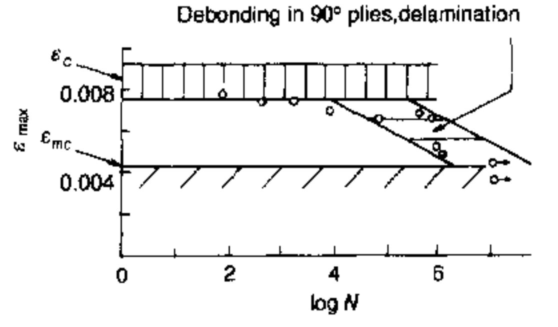


图 13-35　石墨-环氧正交铺设层板的疲劳寿命图，数据来自 Grimes(1977)。其中 ε_{mc} 为多重开裂的应变值，即为疲劳极限

单向、成角度和正交排布的组合能够得到一系列层板形式。许多作者研究了这些材料。Reifsnider 等(1983)发表了一个非常广泛的研究总结。图 13-36 表示了大多数层板的受控断裂机制的图解说明。破坏发展的初始阶段由沿着倾斜于施加载荷方向上的层片中的纤维发生的多重基体裂纹所组成，这个裂纹生长过程的实质同前面所述的成角度层板和正交层板的过程一样。已经发现在每个层片上的层内裂纹过程的饱和行为会导致一种裂纹状态，这种状态是给定层板的普通性能，与载荷幅度或载荷过程无关。这种状态称之为特征断裂状况(CDS)，表示了损伤发展的初始阶段的结束。连续循环作用下进一步损伤在层片内裂纹前端的层间结合产生脱粘。这将造成了层间平面脱粘和剥离面的扩展，从而导致了相邻剥离区的合并致使分离层片的应力增大。这将增加纤维断裂，诱发损伤发展的不稳定性，直到最终整体断裂。

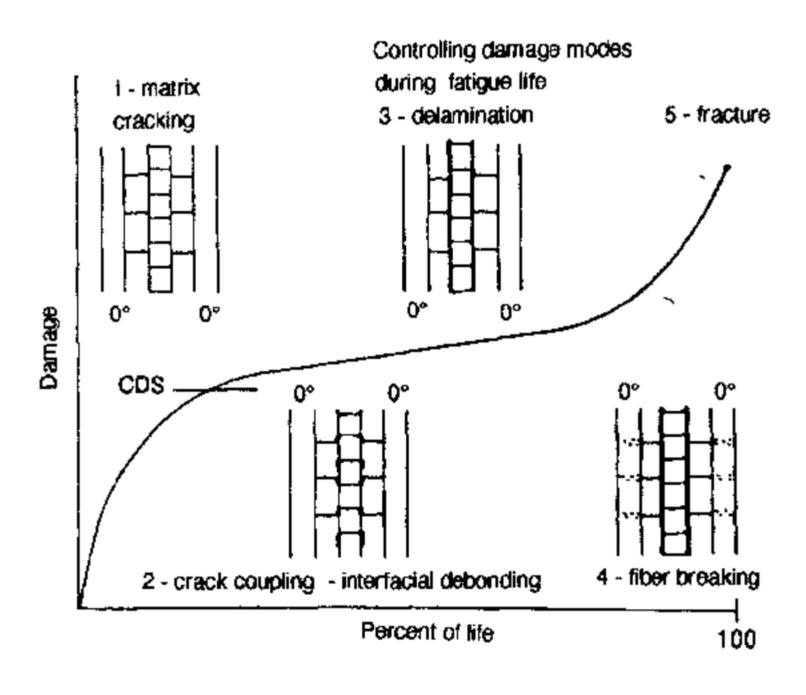


图 13-36　复合材料层板的破坏发展过程(摘自 Reifsnider 等，1983)

由于损伤发展过程的复杂性，所以还没有定量描述其过程的速率的办法。现在的一种近似的办法是通过把层片从基本形态来改变取向诱发疲劳寿命变化的趋势来估计。举一个例子，Curtis 考虑三种层板参数，即单向、(0，±45°)，和(0，±45°，90°)，，所有层片都是相同的石墨-环氧复合材料。在拉-拉载荷下获得了这些层板的疲劳寿命数据(英国皇家宇航基地，P. T. Curtis 博士)。图 13-37 的数据图的纵轴是第一次循环的最大应变，横轴是断裂

的循环次数的对数。疲劳寿命图由单向复合材料的数据给出。图的通常特征已经讨论过，有趣的是(0°，±45°)$_s$和(0°，±45°，90°)$_s$层板的疲劳寿命落在单向复合材料的斜离散宽度的低区内。这个说明在相对低应变时，基体裂纹的递增损伤机制和在单向复合材料的有关界面断裂控制和主导了疲劳寿命。在相对高的应变情况下，两种材料的疲劳寿命从单向复合材料的斜离散宽带内分离出来说明了由于在层板内的脱粘扩展，造成0°层片的内应力增强，以及成相对低的疲劳寿命。

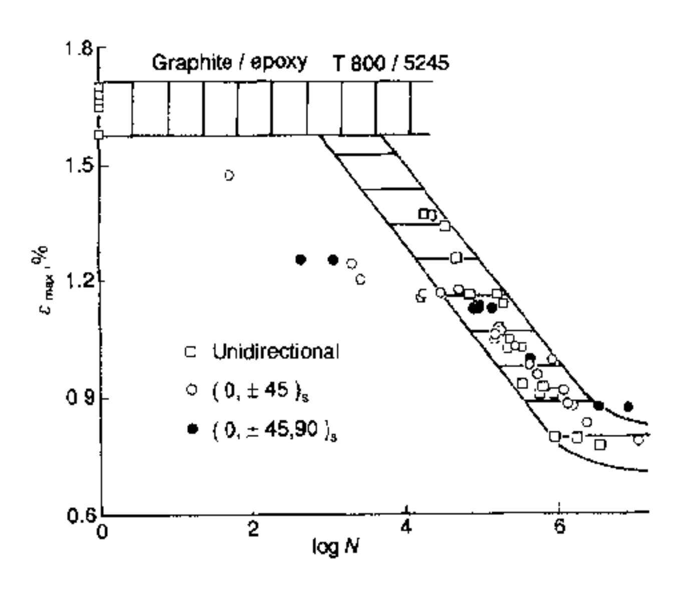


图 13-37 三种石墨/环氧复合材料的疲劳数据(摘自 P. T. Curtis，联合王国皇家空间所)，所有的疲劳寿命图均为单向复合材料

• p. 605 •

13.3.3 编织纤维复合材料

编织纤维复合材料在厚度大的结构的实际应用中是一种有用的复合材料。然而，很少有这种材料疲劳寿命的报道。Schulte 等人(1987)进行了系统研究，综述如下。

Schulte 等人(1987)试验了8页石墨纤维编织物由环氧树脂浸润。这种材料的层板是通过预制件的堆叠并固化制成的。为了比较，相同材料的连续纤维正交层板作为对比材料，在拉-拉疲劳状态下层板的损伤发展用X射线透视图在疲劳过程中间歇性测量，并用扫描电子显微镜在断裂后观察层间区域。

初始阶段的损伤发展基本上与观察到的正交层板的特征相同。发现裂纹在沿着纤维的屈曲处(垂直于载荷)形成。在连续载荷作用下，纵向裂纹在沿纬线方向纤维之间的起伏区域内形成，此处纬线纤维与屈曲纤维相交，载荷循环增加，裂纹密度提高，出现了各向异性裂纹的平均分布。进一步载荷循环，脱粘在起伏区域初步形成。因而，脱粘的均匀分布在层间平面发展。在疲劳寿命终结处，纤维束丝在起伏区域内断裂。层板强度的逐步弱化导致最终整体断裂。

图 13-38 表明编织纤维复合材料的杨氏模量变化 E/E_0 随疲劳寿命变化的情况。直纤维正交层板的曲线数据供比较。两种系统的疲劳寿命相差50%的说明编织纤维层板在起伏区域的脱粘造成了模量的大幅度下降。

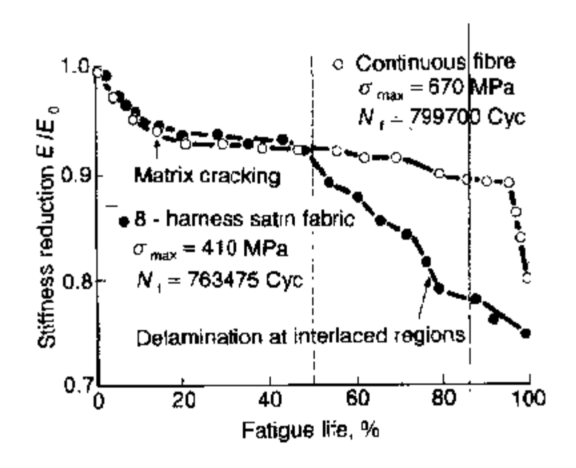


图 13-38 石墨-环氧织物复合材料与正交层板在疲劳过程中纵向杨氏模量的变化(摘自 Schulte 等,1987)

编织纤维层板的疲劳极限为 0.62%应变,而直纤维正交层板的应变值为 0.85%。虽然还不知道这个差异的原因,可能是在编织纤维复合材料中的弯曲纤维对横向裂纹产生的约束效应造成的。

· p. 606 ·

13.4 结　　论

本章选择讨论了纤维增强复合材料的疲劳行为,主要集中在损伤机制,不同尺寸,形状和方向的多重裂纹,在不同纤维增强复合材料层板中的作用。对短纤维增强复合材料,基体裂纹生长特征取决于纤维尺寸,讨论了纤维/基体脱粘的作用。对长和连续纤维复合材料而言,对应于载荷方向的纤维取向角是控制裂纹形成和扩展的主要因素。纤维的作用是作为载荷的承载体以及对基体裂纹生长的约束组元。

疲劳寿命图被作为一个描述,但疲劳寿命的控制机制来讨论。不同的试样用来说明这些图的作用。描述了与纤维取向和形式有关的疲劳极限的实际应用的详细情况。

现在一个强调的重点放在延性聚合物上,例如改性树脂和一些热塑性树脂,这些树脂基复合材料的疲劳行为在这里没有详细描述,但许多有趣的特征已经显现出来了,这方面的工作正在陆续报道之中。

13.5 参考文献

Aveston, J., Cooper, G. A., Kelly, A. (1971), in: *Conference on the Properties of Fibre Composites, National Physical Laboratory.* Guildford, Surrey: IPC Science and Technology Press, pp. 15–26.

Boller, K. H. (1969), in: *Composite Materials: Testing and Design, ASTM STP 460*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 217–235.

Dharan, C.K.H. (1975), in: *Fatigue of Composite Materials. ASTM STP 569*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 171–188.

Gadkaree, K. P., Salee, G. (1983), *Polymer Composite 4*, 19.

Grimes, G.C. (1977), in: *Composite Materials: Testing and Design, ASTM STP 617.* Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 106–119.

Hahn, H. T. (1979), in: *Composite Materials: Testing and Design, ASTM STP 674*: Tsai, S. W. (Ed.). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 383–417.

Han, Y.-M., Hahn, H.T. (1989), *Ply Cracking in Composite Laminates, CMTC-8937.* University Park, Pennsylvania: Composite Manufacturing Technology Center.

Harris, B. (1986), *Engineering Composite Materials.* London: Institute of Metals.

Hashin, Z., Rotem, A. (1973), *J. Comp. Mats. 7*, 448.

Jamison, R. D., Schulte, K., Reifsnider, K. L., Stinchcomb, W. W. (1984), in: *Effects of Defects in Composite Materials, ASTM STP 836.* Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 21–55.

Konur, O., Matthews, F.L. (1989), *Composites 20*, 317.

Mandell, J.F., Huang, D.D., McGarry, F.J. (1982), in: *Short Fiber Reinforced Composite Materials, ASTM STP 772*: Sanders, B.A. (Ed.). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 3–32.

Mandell, J.F., McGarry, F.J., Li, C.G. (1985), in: *High Modulus Fiber Composites in Ground Transportation and High Volume Application. ASTM STP 873*: Wilson, D.W. (Ed.). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 36–50.

Owen, M.J. (1974), in: *Composite Materials, Volume 5, Fatigue and Fracture*: Broutman, L.J. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 341–369.

Owen, M.J. (1982), in: *Short Fiber Reinforced Composite Materials, ASTM STP 772*: Sanders, B.A. (Ed.). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 64–84.

Owen, M.J., Rose, R.G. (1970), *Modern Plastics 47*, 130.

Owen, M.J., Smith, T.R., Dukes, R. (1969), *Plastics and Polymers 37*, 227.

Reifsnider, K.L., Henneke, E.G., Stinchcomb, W.W., Duke, J.C. (1983), in: *Mechanics of Composite Materials, Recent Advances*: Hashin, Z., Herakovich, C.T. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 399–420.

Rotem, A., Hashin, Z. (1976), *AIAA J. 14*, 868.

Schulte, K., Reese, E., Chou, T.-W. (1987), in: *Sixth International Conference on Composite Materials, Second European Conference on Composite Materials, Volume 4*: Matthews, F.L., Buskell, N.C.R., Hodgkinson, J.M., Morton, J. (Eds.). London: Elsevier, pp. 89–99.

Stinchcomb, W.W., Reifsnider, K.L. (1979), in: *Fatigue Mechanisms: ASTM STP 675*: Fong, J.T. (Ed.). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, pp. 762–787.

Talreja, R. (1981), *Proc. R. Soc. Lond. A378*, 461.

Wang, S.S., Chim, E.S.-M., Suemasu, H. (1986), *J. Appl. Mech. 53*, 339.

Wang, S.S., Suemasu, H., Chim, E.S.M. (1987), *J. Comp. Mats. 21*, 1084.

一般阅读资料

Fong, J. T. (Ed.) (1979), *Fatigue Mechanisms, ASTM STP 675.* Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

Hahn, H. T. (Ed.) (1986), *Composite Materials: Fatigue and Fracture, ASTM STP 907.* Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

Lagace, P. A. (Ed.) (1989), *Composite Materials: Fatigue and Fracture, 2nd Conf., ASTM STP 1012.* Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

Lauraitis, K. N. (Ed.) (1981), *Fatigue of Fibrous Composite Materials, ASTM STP 723.* Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

Reifsnider, K. L. (Ed.) (1991), *Fatigue of Composite Materials*, in: *Composite Materials Series, Vol. 4*: Pipes, R. B. (Ed.). Amsterdam: Elsevier.

Talreja, R. (1987), *Fatigue of Composite Materials.* Lancaster, PA: Technomic Publishing Co.

索　引